GREGG M. SINCLAIR LIBRARY
UNIVERSITY OF HAWAII

EXPERIENTIA

MONATSSCHRIFT FÜR DAS GESAMTE GEBIET DER NATURWISSENSCHAFT
REVUE MENSUELLE DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES
RIVISTA MENSILE DI SCIENZE PURE E APPLICATE
MONTHLY JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCE

Herausgeber:
A. v. MURALT · L. RUZICKA · J. WEIGLE
Bern Zürich Genève
Redaktion: P.-D. Dr. H. Mislin, Basel

VERLAG BIRKHÄUSER AG., BASEL 10 – SCHWEIZ – SUISSE – SVIZZERA – SWITZERLAND
Telephon: Basel Nr. 49800 - Telegr.-Adr.: Edita Basel

Vol. II - Nr. 3 15. März 1946 Fr. 2.–

INHALT - SOMMAIRE - SOMMARIO - CONTENTS

P.-P. GRASSÉ: Société animales et effet de groupe 77
G. BIER: Die Drehbarkeit der C–C-Bindung und die Gestalt der Kettenmoleküle in Lösung 82
A. TIZZANO: Il Potenziale di Ossido-Riduzione e le sue applicazioni in Batteriologia ed in Igiene 86
P. J. BOUMA: Zur Einteilung des OSTWALDschen Farbtonkreises 99

Vorläufige Mitteilungen - Communications provisoires
Comunicazioni provvisorie - Preliminary reports

G.-M. SCHWAB: Mechanische Festigkeit als Elektroneneffekt 103
I. ABELIN: Über den verschiedenen Einfluß fett- oder ölhaltiger Nahrung auf den Steringehalt der Nebenniere 105
K. WUHRMANN, A. HEUBERGER und K. MÜHLETHALER: Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Zellulosefasern nach Behandlung mit Ultraschall 105
P. et R. DAUDEL, M. BERGER, NG. PH. BUU-HOÏ et A. LACASSAGNE: Etude du métabolisme d'un œstrogène par la méthode des indicateurs radioactifs 107
J. RÜLING und R. STEINMAURER: Zur Frage der Mesonenmassen 108
B. CAGIANUT: Die Wirkung von Adenin und Urazil auf das Wachstum von *B. coli commune* 109
J. JACOB: Electrophorèse de protéines musculaires de Lapin 110
M. C. SANZ: Bemerkungen zur Arbeit «Microméthode potentiométrique pour la détermination de la cholinestérase» 111

Bücherbesprechungen - Compte rendu des publications - Resoconti delle pubblicazioni - Reviews

Chemische Embryologie. By J. Needham (Cambridge University Press 1942) – Embryologie chimique. Par J. Brachet (Desoer, Liége, u. Masson, Paris 1945) (Ref. F. E. Lehmann) 112
Valency. By W. G. Palmer (Cambridge University Press 1945) (Ref. H. Schenkel) . . 112
Synthetische Methoden der organischen Chemie. Von W. Theilheimer (Verlag S. Karger, Basel–New York 1946) (Ref. A. Uffer) 113
Leçons et problèmes sur l'équilibre statistique et l'évolution de la matière. Par André Mercier (Editions du Griffon, Neuchâtel 1945) (Ref. A. Jaquerod) 113
A Monograph of the Beetles associated with stored Products. By H. E. Hinton (British Museum, Natural History, 1945) (Ref. E. Handschin) 114
Ions, Electrons and Ionizing Radiations. By James Arnold Crowther (Edward Arnold & Co., London 1945) (Ref. P. Huber) 114

Informationen - Informations - Informazioni - Notes

Experientia vor (50) Jahren – Edouard J. van Beneden – American-Swiss Foundation for scientific Exchange – Statement issued by the Natural Science Society of China and the Chinese Association of Scientific Workers – Zoologische Station in Neapel 114/116

QI
A1E9

Die «Experientia» stellt sich die Aufgabe:

1. durch *zusammenfassende Originalartikel* in einer der wissenschaftlichen Hauptsprachen von Autoren aus verschiedenen Ländern über Forschungsergebnisse berichten zu lassen, die im Vordergrund des Interesses stehen;

2. kurze *vorläufige Mitteilungen* aufzunehmen;

3. durch Besprechung neuerschienener *Bücher*, durch Referate über *Kongresse* und *Versammlungen* sowie durch andere Mitteilungen über die bedeutendsten Ereignisse des naturwissenschaftlichen Lebens zu informieren.

«Experientia» si propone di pubblicare:

1. *articoli originali riassuntivi*, in una delle principali lingue usate dalla scienza, ad opera di autori di diversi paesi, su risultati scientifici di grande interesse;

2. *brevi relazioni;*

3. *recensioni di nuovi libri, relazioni di congressi e riunioni*, come pure altre comunicazioni su importanti avvenimenti nel campo delle scienze naturali.

«Experientia»

1. publiera des *articles originaux* écrits dans une des langues principales sur les recherches scientifiques récentes;

2. publiera de *brèves communications;*

3. informera ses lecteurs des événements marquants de la vie scientifique, donnera des *comptes rendus concernant les récentes publications, les congrès et les assemblées.*

The aim of «Experientia» is:

1. to publish comprehensive articles embodying the results of recent scientific research. These will be written in one of the principal scientific languages and contributed by authors in various countries;

2. to publish *brief reports;*

3. to give information about the most important events in natural science by means of *reviews of the latest books, reports on congresses and meetings*, as well as through other communications.

EXPER.

Die «Experientia» erscheint am 15. jedes Monats und kann im In- und Auslande durch jede Buchhandlung oder direkt beim unterzeichneten Verlag bezogen werden. Der Preis einer Einzelnummer beträgt Fr. 2.—. Bei direkter Zustellung durch den Verlag kostet das Jahresabonnement Fr. 20.—. Beim Versand ins Ausland erfolgt Zuschlag der Portokosten. Preise in Schweizerwährung.

Alle Zuschriften an die Redaktion der «Experientia» sind ausschließlich an den unterzeichneten Verlag zu richten.

Redaktionsschluß 25 Tage vor Erscheinungstermin, d. h. am 20. des Monats für den folgenden Monat.

Die Autoren erhalten auf Wunsch 100 Gratisseparatabzüge im Format 14,5 × 21 cm ohne Umschlag. Die Kosten für weitere Sonderdrucke und für Umschläge sind beim Verlag zu erfragen. Separatabzüge sind *vor* dem Druck der Zeitschrift zu bestellen.

Preise für Inlandanzeigen: 1/1 Seite Fr. 200.—, 1/2 Seite Fr. 120.—, 1/4 Seite Fr. 70.—; für Vorzugsseiten besondere Vereinbarung. Inseratenannahme: *Senger-Annoncen*, Zürich 2, Gotthardstraße 61, Tel. 25 22 02; Basel: Tel. 3 74 92.

Die «Experientia» wird in der Schweiz gedruckt.

Verlag Birkhäuser AG., Basel 10 (Schweiz), Elisabethenstraße 15, Tel. 4 98 00; Telegrammadresse: Edita Basel

---

L'«Experientia» paraît le 15 de chaque mois. Vente et abonnement dans toutes les librairies suisses et étrangères, ou directement chez l'éditeur. Prix du numéro fr. 2.—. Abonnement pour un an, chez l'éditeur, fr. 20.—; pour l'étranger port en sus. Ces prix s'entendent en francs suisses.

Adresser toute correspondance touchant la rédaction de l'«Experientia» exclusivement à l'éditeur soussigné.

Dernier délai d'admission pour les manuscrits: 25 jours avant la parution, c'est-à-dire le 20 du mois pour le numéro du mois suivant.

Les auteurs recevront gratuitement, s'ils le désirent, 100 tirés à part de format 14,5 sur 21 cm, sans couverture. Pour le prix d'un nombre plus grand et pour la couverture, s'adresser à l'éditeur. Les tirages à part doivent être commandés *avant* l'impression du périodique.

Prix pour les annonces, en Suisse: 1/1 page fr. 200.—, 1/2 page fr. 120.—, 1/4 page fr. 70.—. Placements spéciaux: prix sur demande. Annonces: *Senger-Annoncen*, Zurich 2, Gotthardstraße 61, tél. 25 22 02; Bâle: tél. 3 74 92.

L'«Experientia» est imprimée en Suisse.

Editions Birkhæuser S.A., Bâle 10 (Suisse), Elisabethenstraße 15, tél. 4 98 00; adresse télégraphique: Edita Bâle.

«Experientia» esce al 15 di ogni mese e può esser richiesta a ogni libreria svizzera o estera, o anche direttamente alla Casa editrice. Il prezzo del singolo fascicolo è di fr. 2.—. L'abbonamento annuo, fatto presso la casa editrice, è di fr. 20.—. Per la spedizione all'estero vanno aggiunte le spese postali. I prezzi vanno intesi in valuta svizzera. Tutti gli invii alla redazione di «Experientia» vanno indirizzati esclusivamente alla sottoindicata Casa editrice.

La redazione di ogni fascicolo si chiude 25 giorni prima del termine di pubblicazione, cioè al 20 del mese, per il mese seguente.

Gli autori ricevono, su desiderio, 100 estratti del formato 14,5 × 21 cm, senza copertina. Il prezzo degli estratti in più e della copertina viene indicato, su richiesta, dalla casa editrice. Gli estratti vanno ordinati prima della stampa della Rivista.

Prezzi per annunci in Svizzera: 1/1 pag. fr. 200.—, 1/2 pag. fr. 120.—, 1/4 pag. fr. 70.—; per pagine speciali, accordi da stabilire. Gli annunci sono da inviare a *Senger-Annoncen*, Zurigo 2, Gotthardstraße 61, tel. 25 22 02; Basilea: tel. 3 74 92.

«Experientia» si stampa in Isvizzera.

Casa editrice Birkhæuser S.A., Basilea 10 (Svizzera), Elisabethenstraße 15, tel. 4 98 00; Indirizzo telegrammi: Edita Basilea.

«Experientia» is published on the 15th of every month, and can be obtained in any country through the booksellers or from the publishers. The price per number is frs. 2.—, by annual subscription from the publishers by inland-mail frs. 20.—. For dispatch to foreign countries an additional postage-charge is made. Prices in Swiss currency.

All communications to the editors should be addressed to the publishers. All manuscripts for publication in a given number must be in the hands of the publishers on the 20th of the preceding month.

The authors receive, on request, 100 reprints 14,5 × 21 cm without cover free of charge.

For the prices of additional reprints and covers, inquiries should be addressed to the publishers. Reprints must be ordered before the number is printed.

Prices for inland-advertising: 1/1 page frs. 200.—, 1/2 page frs. 120.—, 1/4 page frs. 70.—. Advertisements should be sent to *Senger-Annoncen*, Zurich 2, Gotthardstraße 61, phone 25 22 02; Basle: phone 3 74 92.

Published by Birkhäuser Ltd., Basle 10 (Switzerland), Elisabethenstraße 15, Phone 4 98 00; Telegrams: Edita Basle.

Printed in Switzerland / E. Birkhäuser & Cie., Basel

Neuerscheinung

Röntgenographisch-analytische Chemie

Möglichkeiten und Ergebnisse von Untersuchungen mit Röntgeninterferenzen in der Chemie

Von Dr. E. BRANDENBERGER

Professor an der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich

Dieses Buch soll zeigen, welche mannigfache Aufgaben aus dem Gebiete der chemischen Untersuchungen sich mit röntgenographischen Mitteln lösen lassen, was von solcher Anwendung der Röntgenographie auf Fragen der Chemie im Einzelfall zu erwarten und an welche besondern Voraussetzungen ihr Einsatz gebunden ist. Das Werk ist nicht nur für den mit röntgenographischen Untersuchungen Betrauten geschrieben, es möchte vor allem das allgemeine Interesse an den Verfahren und Ergebnissen der Röntgenographie vertiefen und die Aufmerksamkeit vermehrt auf eine Reihe grundsätzlich bedeutsamer Erkenntnisse lenken, die sich aus der Anwendung der Röntgen-Feinstrukturuntersuchung auf Fragen der Chemie ergeben.

Inhaltsübersicht:

I. Vom Wesen der Kristalle. Molekül- und Kristallverbindungen.
II. Verfahren der röntgenographischen Untersuchung kristallisierter Stoffe.
III. Kristallisierte und amorphe Phasen.
IV. Die Röntgeninterferenzen als Kennzeichen der Kristallarten.
V. Röntgenographische Gemischanalysen und die röntgenographische Erkundung des Aufbaus ganzer Systeme.
VI. Die Röntgeninterferenzen als Kennzeichen des Kristallzustandes.
VII. Die Röntgeninterferenzen als Mittel zur Analyse von Umwandlungen und chemischen Reaktionen im festen Zustand.
VIII. Die Röntgeninterferenzen als Kennzeichen der Konstitution der festen Körper (Kristallstrukturbestimmungen mit Röntgenstrahlen).

288 Seiten mit 121 Figuren und 10 Tabellen

In Ganzleinenband Fr. 28.50

Broschiert Fr. 24.50

Zu beziehen durch die Buchhandlungen

VERLAG BIRKHÄUSER · BASEL

Neuerscheinung

Vorlesungen über Differential- und Integralrechnung

Zum Gebrauch bei akademischen Vorträgen sowie zum Selbststudium

Erster Band: Funktionen einer Variablen

Von A. OSTROWSKI

o. Professor an der Universität Basel

Dieses Werk ist eine Niederschrift der Vorlesungen über Infinitesimalrechnung, die der Verfasser seit nunmehr siebzehn Jahren an der Universität Basel regelmäßig hält. Der vorliegende erste Band der Vorlesungen entspricht dem in sich geschlossenen Lehrgang der Infinitesimalrechnung, den der Verfasser im ersten Semester zu bringen pflegt.

Um den historischen und logischen Zusammenhang zu wahren und straffer zu gestalten, wurde der Integralbegriff an die Spitze gestellt. Dies machte es notwendig, dem Buch zahlreiche Aufgaben beizugeben, da die bekannten Aufgabensammlungen für die hier benutzte Anordnung des Stoffes nicht geeignet sind.

Auf leichte Verständlichkeit wurde besonderer Wert gelegt.

Inhalt

Kapitel I: Einleitung.
Kapitel II: Grenzwerte.
Kapitel III: Stetige Funktionen einer Variablen und bestimmte Integrale.
Kapitel IV: Der Begriff der Ableitung und die Fundamentalsätze der Infinitesimalrechnung.
Kapitel V: Die Technik des Differenzierens.
Kapitel VI: Die Technik des Integrierens.
Kapitel VII: Erste Anwendungen der Differentialrechnung auf die Funktionen-Diskussion.

373 Seiten mit 42 Figuren.

In Ganzleinenband Fr. 47.50.

Broschiert Fr. 43.50

Zu beziehen durch die Buchhandlungen

VERLAG BIRKHÄUSER · BASEL

EXPERIENTIA

Vol. II - Nr. 3 Pag. 77–116 15. März 1946

Sociétés animales et effet de groupe

Par PIERRE-P. GRASSÉ, Paris

Depuis quelques années, les études relatives aux phénomènes sociaux chez les animaux se sont multipliées et la guerre même n'a pas diminué beaucoup le rythme de leur publication.

Les brillants résultats auxquels elles ont abouti expliquent leur faveur auprès des biologistes.

Nous nous bornerons à exposer dans le présent article l'aspect de la sociologie animale qui a été le plus profondément modifié par les recherches modernes. Nous voulons parler de l'influence du groupe sur l'individu. Les écoles américaine et française ont beaucoup contribué au progrès de notre savoir sur ce point.

*

Le groupe a *toujours* une influence sur l'individu par le fait qu'il crée par lui-même un *milieu particulier*, un biotope, favorable ou non à l'individu pris isolément. Mais nous devons considérer deux cas passablement différents: le premier concerne les groupements non sociaux, soit des foules résultant d'une attirance tropique causé par quelque agent physique ou chimique, soit des rassemblements dus à des circonstances fortuites ou à la fantaisie de l'homme, le deuxième les sociétés proprement dites.

L'influence dans le premier cas relève souvent de la surpopulation, laquelle s'accompagne d'effets fâcheux dont l'intensité varie avec le nombre des individus réunis dans un même lieu. La disette, l'intoxication sont les maux bien connus qu'engendre la surpopulation qui crée aussi une compétition vitale très sévère entre les individus rassemblés. Les élevages expérimentaux surpeuplés ont été l'objet de multiples recherches de la part de nombreux biostatisticiens. Les théoriciens de la sélection naturelle les ont aussi largement mis à profit. Mais tel n'est pas le phénomène que nous voulons présenter ici. Nous désirons appeler l'attention sur des actions spécifiques d'un ordre particulier en rapport direct et exclusif avec le groupement.

Ce sont les Français GEORGES BOHN et ANNA DRZEWINA[1,2] qui les ont découvertes (1920). Etudiant la résistance à l'eau douce du petit Turbellarié marin, *Convoluta*, ils montrèrent que «l'effet d'une substance chimique sur un être vivant ne dépend pas seulement de la concentration moléculaire de la substance dans le milieu, mais encore de la concentration des individus dans ce milieu». Cet effet ne résulte pas de l'épuisement par absorption ou adsorption de la substance chimique se faisant plus vite par de nombreux individus que par un seul, mais d'autres facteurs. Voici quelques-unes des expériences qui en fournissent la preuve:

Six lots de nombreuses *Convoluta* sont portés dans des boîtes de Pétri contenant l'une de l'eau de mer pure, les 5 autres de l'eau de mer diluée à des taux différents: 1° eau de mer pure; 2° mélange contenant 20% d'eau douce; 3° 40% eau douce; 4° 60% d'eau douce; 5° 80% eau douce; 6° 90% eau douce.

Le phototropisme qui est intense dans 1 s'affaiblit dans 2 et 3 et devient négatif dans 4. Les individus de la boîte 6 se désagrègent et meurent rapidement. Au bout de 48 heures, les *Convoluta* de la boîte 4 ont récupéré leur phototropisme positif, dans 2 et 3 celui-ci est redevenu aussi intense que dans 1. Les individus isolés se comportent tout autrement et subissent la cytolyse au bout de quelques heures. Tout se passe comme si les *Convoluta* groupées produisaient une *substance autoprotectrice*.

On pouvait aussi admettre que la masse des *Convoluta* remonte la salure et de ce fait permet la survie. En vérité, la masse de 300 *Convoluta* pesant environ 300 milligrammes, même en supposant qu'elle libère une notable partie de ses sels, ne peut relever d'une façon appréciable la salure de l'eau ambiante.

ALLEE[1] (1928) répétant sur un autre Turbellarié marin, le *Procerodes wheatlandi*, les expériences de BOHN et DRZEWINA arrive aux mêmes constatations et nous apporte, semble-t-il, l'explication du phénomène. Le calcium rejeté par les Vers, vivants ou cytolysés, protège les animaux groupés contre les effets nocifs de l'eau douce. L'effet protecteur de cet ion est hors de proportion avec l'élévation de pression osmotique qu'il cause en passant dans l'eau.

Bien d'autres expériences ont mis en évidence l'action heureuse qu'exerce le groupe sur l'individu, probablement par rejet dans le milieu d'une substance autoprotectrice. Mais certaines demeurent encore inexpliquées. En voici une particulièrement suggestive.

[1] G. BOHN et A. DRZEWINA, Ann. Sci. Nat. Zool. *11*, 299 (1928).
[2] A. DRZEWINA et G. BOHN, C. R. Acad. Sciences *171*, 1023 (1920).

[1] W. C. ALLEE, J. exp. Zool. *50*, 295 (1928).

Les solutions d'hydroquinone où ont vécu et résisté des Infusoires groupés sont, après décantation et filtration, mortelles pour les mêmes Infusoires *isolés*. La substance toxique, l'hydroquinone, n'avait donc pas été épuisée par la population infusorienne et par conséquent la protection tenait exclusivement à la masse.

Parfois, l'influence du nombre au lieu d'être favorable aboutit à la destruction. Ainsi des *Convoluta* réunies par centaines dans une coupelle contenant de l'eau de mer additionnée de chlorure de potassium N/20 sont tuées par cytolyse en moins de 5 minutes. Si une *Convoluta*, encore vivante, passe à proximité d'un amas d'individus cytolysés, elle s'immobilise et meurt. Lorsque les *Convoluta* sont isolées ou peu nombreuses, leur résistance au KCl s'avère beaucoup plus forte. Il est vraisemblable que la cytolyse libère des substances qui acidifient fortement le milieu et rendent celui-ci mortel pour les Vers non lysés.

A l'action, protectrice ou destructrice, de la population sur l'individu, on a donné (BOHN[1], ALLEE[2]) le nom *d'effet de masse*.

Elle n'est pas toujours liée au rejet de quelque substance dans le milieu ambiant. Le *contact immédiat* entre individus peut avoir un effet protecteur: des Infusoires plongés dans une solution d'hydroquinone résistent tant qu'ils sont réunis en amas. Les individus qui se séparent du groupe ne tardent pas à périr. A propos de ces faits, BOHN et DRZEWINA[1] ont parlé d'une *catalyse de contact*; mais ce terme n'est pas une explication.

La population peut agir sur le métabolisme, l'élevant ou l'abaissant. D'une manière générale, les animaux groupés ont une intensité respiratoire moins élevée que les individus isolés de la même espèce.

L'effet de masse a sûrement des causes multiples parmi lesquelles nous retiendrons: l'épuisement de la substance toxique (par exemple mucus des Poissons rouges à l'égard du collargol), la production d'une substance autoprotectrice ou autodestructrice, la catalyse par contact, l'exaltation ou la diminution du métabolisme[3].

Les rapports de l'effet de masse avec la croissance, la longévité, la sexualité, la reproduction ont donné lieu à des recherches fort intéressantes dont les plus importantes sont celles qui concernent la Drosophile (PEARL et ses collaborateurs) et le petit Coléoptère de la farine, *Tribolium confusum*.

L'effet de masse tel que nous venons de l'étudier, fort sommairement d'ailleurs, se manifeste chez tous les animaux (et les plantes), qu'ils soient sociaux ou non, et paraît être, le plus souvent, la conséquence d'une modification physico-chimique du milieu effectuée par les animaux eux-mêmes qui, ainsi, se trouvent placés dans un biotope différent de celui dans lequel vit l'individu isolé[1].

*

Sans sous-estimer en rien l'importance de cet effet sur les groupes d'animaux non sociaux et sur les sociétés vraies, il nous a paru qu'un autre effet, celui-ci à peine étudié par l'école américaine, joue, surtout à l'intérieur des sociétés animales, un rôle de premier ordre. Nous voulons parler de ce que nous avons appelé *l'effet de groupe proprement dit*. Il est lié à la réception par l'individu de certains stimuli qui émanent de ses semblables. Notre distinction revient à séparer l'action du milieu et l'influence de stimuli sensoriels qu'exercent les uns sur les autres les animaux rassemblés. La dernière, beaucoup moins que la première, dépend du nombre: l'effet de groupe se manifeste parfois alors que deux individus seulement sont réunis; l'effet de masse requiert pour apparaître le rassemblement de nombreux animaux.

Alors que l'effet de masse intéresse exclusivement la physiologie de l'animal, l'effet de groupe, tel que nous le concevons, agit à un niveau plus élevé, dans le plan psycho-physiologique.

L'exemple le plus simple d'effet de groupe nous est fourni par le *Tribolium confusum* dont la ponte est favorisée par le groupement (PARK[5]). En effet, chez ce petit Coléoptère, la copulation stimule la ponte et plus la population est dense, plus nombreux sont les rapprochements sexuels. Par voie de conséquence, le taux de ponte s'en trouve augmenté.

On sait, grâce aux découvertes d'UVAROV, que les Criquets migrateurs proviennent d'individus sédentaires et solitaires qui, sous l'empire des conditions extérieures et probablement aussi de modifications physiologiques, se sont mués en animaux grégaires et voyageurs. La transformation s'accompagne de change-

[1] G. BOHN et A. DRZEWINA, Ann. Sci. Nat. Zool. *11*, 299 (1928).

[2] W. C. ALLEE, Biol. Rev. *9*, 1–48 (1934).

[3] Plusieurs des «actions du milieu» qui modifient les cultures d'Infusoires, de Daphnies, de Rotifères, etc., sont probablement des effets de masse.

[1] L'influence à distance des substances sexuelles rejetées dans le milieu ambiant, est à inscrire à l'actif des effets de masse. Chez un nombre considérable d'espèces aquatiques dont la fécondation se fait au hasard dans le milieu extérieur (Echinodermes, Annélides ...), l'émission de sperme déclenche chez les femelles le réflexe de ponte; ainsi s'explique le phénomène des «pontes contagieuses». La transformation sexuelle des *Ophiotrocha* tient probablement à des influences chimiques directes mais aussi à des excitations particulières. Son étude, bien que fort avancée grâce aux travaux d'HARTMANN et de ses élèves[2,3,4], mériterait d'être reprise, en portant l'attention sur le rôle des excitations sensorielles.

Il est fort possible que dans les cas envisagés ci-dessus, l'effet de masse, l'effet de groupe et aussi l'action de substances sexuelles (gamones, fertilisines...) agissent soit successivement et isolément, soit synergiquement.

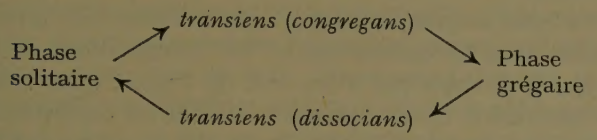
[2] M. HARTMANN und W. HUTH, Zool. Jb. (Physiol.) *56*, 389 (1936).

[3] M. HARTMANN und G. LEWINSKI, Zool. Jb. (Physiol.) *58*, 551 (1938).

[4] M. HARTMANN und G. LEWINSKI, Zool. Jb. (Physiol.) *60*, 1 (1940).

[5] T. PARK, Ecology *13*, 172–182 (1932).

ments de forme, de fonctions, de comportement. Les deux états solitaire et grégaire sont réversibles, mais le passage du solitaire au grégaire est généralement le plus facile. Entre les deux états ou phases existent des termes de passage.



Entre les grégaires naturels existe une vive attraction qui les maintient groupés. Elle fait à peu près défaut chez les solitaires.

Les travaux de CHAUVIN[1] sur le Criquet pèlerin *(Schistocerca gregaria)* ont mis en évidence que la transformation de solitaire en grégaire, au moins au laboratoire, correspond très exactement à un effet de groupe. Elle s'obtient aisément en élevant dans un espace restreint plusieurs individus (3 ou 4 dans une petite cage; la transformation est d'autant plus facile que les sujets sont plus jeunes). L'action du groupe sur l'Insecte s'apprécie aisément par les changements de couleur. Les larves solitaires sont d'abord gris-verdâtre avec des yeux blancs, rayés de rouge-brun; puis au 5e âge, elles prennent une teinte générale vert-émeraude qui, chez l'adulte, tourne au grisâtre clair. Les larves grégaires varient bien plus; elles naissent noires avec quelques taches ou lignes blanches; elles s'éclaircissent en vieillissant, passant progressivement au jaune-verdâtre varié de noir. L'adulte, peu après la dernière mue, est rose-violacé. A l'approche de la maturité sexuelle, cette couleur est remplacée par un mélange de gris, de jaune et de rose. Lorsque le Criquet est sexuellement mûr, il vire au jaune s'il est mâle, au grisâtre s'il est femelle.

Mais ce qui différencie le mieux la pigmentation des deux types, c'est la présence chez les grégaires d'un pigment du groupe des anthocyanes, *l'acridioxanthine*, qui fait défaut chez les solitaires. *La valeur de l'effet de groupe se mesure à la quantité de l'acridioxanthine produite.* Le dosage de ce pigment s'effectue par des techniques colorimétriques simples.

Le *Schistocerca* solitaire prend la couleur des grégaires s'il est introduit dans une bande de Criquets appartenant à une autre espèce que la sienne. Un Criquet vivant en commun avec d'autres individus, un jour sur deux et même un jour sur quatre, acquiert la coloration typique des grégaires.

L'effet de groupe sur les Criquets pèlerins ne se limite pas à la production de pigment. Chez les groupés, la vitesse du développement dépasse celle des solitaires (suppression d'une mue); le poids est plus faible, la longévité moindre...

Le grégaire expérimental mime par ses couleurs le grégaire naturel, prélevé dans les hordes dévastatrices. Mais lui est-il physiologiquement identique? En particulier, éprouve-t-il à l'égard de ses semblables cette attraction grâce à laquelle se créent et se maintiennent les bandes? C'est ce que nous ignorons.

Le changement d'état n'est point dû, comme certains le croyaient, à l'agitation que cause la vie en commun. *Il dépend de la réception de stimuli visuels et tactiles d'une qualité déterminée.*

Des larves solitaires du premier âge, réunies dans une enceinte obscure, se muent en grégaires typiques. Une larve du même type, emprisonnée dans un tube de verre et placée dans une cage où vivent des grégaires, devient elle-même grégaire à condition que l'élevage se fasse à la lumière. A l'obscurité, elle ne varie pas.

La destruction des organes tympaniques, des palpes maxillaires et labiaux, des antennes n'empêche pas la transformation des larves solitaires en grégaires. CHAUVIN[1] conclut de ses expériences que les stimuli actifs sont les uns tactiles, les autres visuels. Les réceptions antennaires tiennent le rôle prépondérant. Le mâle adulte ne jaunit que s'il est pourvu de ses antennes et libre de circuler parmi ses compagnons de captivité. Les excitations visuelles n'agissent plus sur lui; tandis que les larves passent de l'état solitaire à l'état grégaire indifféremment sous l'action des stimuli tactiles enregistrés par les antennes ou des stimuli visuels.

Dans des travaux encore inédits, CHAUVIN a étendu à d'autres Insectes son étude de l'effet de groupe; il y découvre encore l'influence prééminente qu'y jouent certaines catégories d'excitations sensorielles.

Il nous a paru intéressant de rechercher la part qui revient à l'effet de groupe au sein des sociétés hautement organisées comme celles des Termites.

Nous exposerons l'un de nos résultats les plus marquants.

Les ailés, futurs essaimants, après leur dernière mue, demeurent un temps plus ou moins long dans le nid avant de prendre leur vol. Ils ne manifestent alors aucune activité génésique et, quoique pourvus de gonades bien développées, sont encore aussi frigides qu'un soldat ou un ouvrier. Ce manque d'appétit sexuel résulte, au moins lorsque l'ailé a atteint une certaine maturité physiologique, d'une influence du groupe sur l'individu. Voici une expérience qui en fournit la preuve: un nid de *Calotermes flavicollis* est ouvert plusieurs mois après la période de l'essaimage; il contient 8 ailés qui n'ont pas participé au vol nuptial: 5 mâles et 3 femelles. Avec ces attardés, on réalise 3 couples qui sont introduits isolément dans des nids artificiels. Deux d'entre eux demeurement inactifs, *le troisième fonde une société normale.* Le fait de soustraire ce mâle et cette femelle à l'influence du

[1] R. CHAUVIN, Ann. Soc. Ent. France *46*, 150 (1941).

[1] R. CHAUVIN, Ann. Sci. Nat. Zool., II, *5*, 79 (1943).

groupe a permis l'éclosion de l'instinct génésique[1,2,3]. Cette influence peut être démontrée par une autre expérience: un couple de *Calotermes* ailés retiré du nid et adjoint à un lot de larves et de soldats n'entre pas en activité génésique. Dans une telle société, nous avons vu se former exclusivement des *sexués néoténiques*, alors que *les ailés demeuraient inutilisés*[4].

Ces expériences et d'autres encore nous apprennent que les ailés ne s'apparient ne construisent la cellule royale qu'à la condition expresse d'être isolés, d'être séparés des larves et des neutres. L'inhibition de l'activité génésique résulte d'une influence, d'une sorte de «contrainte» que le groupe exerce sur l'individu.

Les sexués fonctionnels ont sur les membres de la société une influence considérable. On a rapporté, il y a déjà longtemps, qu'ils exercent sur les neutres une vive attraction. Cela est vrai, mais les phénomènes dépassent en complexité, la simple attraction. Les ouvriers en présence des sexués ont un comportement particulier que j'ai fait connaître naguère. Je me contenterai de rappeler que ceux du Termite belliqueux, mis à l'air libre en présence de la reine, ne manifestent plus de photophobie et travaillent tout comme s'ils étaient à l'obscurité. Lorsque la termitière est attaquée, au lieu de fuir dans les galeries profondes comme le font leurs congénères, les ouvriers qui se trouvent dans la cellule royale demeurent sur place et ferment précipitamment toutes les ouvertures de la loge.

Les recherches de CHAUVIN[5] sur les Fourmis du genre *Leptothorax* ont abouti à des résultats du même ordre. Au moins pendant la période d'hibernation, la reine exerce une influence frénatrice sur l'activité des ouvrières qui tendent à se grouper autour d'elle (conséquence de l'attraction). En revanche, la reine en présence d'ouvrières devient plus active. Il est vraisemblable que les interactions qui s'instaurent entre reine et ouvrières sont complexes et variées dans leur nature.

L'influence de la femelle féconde sur la société, prise dans son ensemble, a été fort bien mise en évidence par les recherches de SCHNEIRLA[6] sur les *Eciton*, Fourmis américaines nomades. Les migrations de ces Insectes sont sous la dépendance directe du rythme sexuel de la reine. Après une période de ponte intensive des déplacements se produisent toujours; les larves déclencheraient par leurs mouvements (stimuli sensoriels d'une nature non précisée) l'activité migratrice des ouvrières. Lorsque les larves se nymphosant deviennent immobiles, la colonie passe alors par une période de calme, de stabilité.

*

L'effet de groupe, tel que nous le concevons, intervient dans les corrélations et les coordinations sociales. Il ne s'agit pas d'une vue de l'esprit mais bien d'une réalité dont la preuve a été fournie expérimentalement. CHEN[1,2]) (1938) a étudié comparativement le travail des ouvrières isolées et groupées chez une Fourmi du genre *Camponotus*. L'individu isolé conserve la faculté de creuser une cavité dans la terre. Le travail accompli varie selon les ouvrières: il en est qui ont un rendement élevé, d'autres faible[3]. Les groupées se mettent à l'œuvre plus vite que les isolées et travaillent avec plus de régularité. Le nombre de boulettes de terre rejetées hors du trou augmente, surtout pour les ouvrières lentes. Il tendrait plutôt à s'abaisser quand une ouvrière à rendement moyen est associée à une ouvrière lente. Il suffit donc de réunir deux *Camponotus* pour modifier la marche de leur travail. Ce que l'on a appelé la *facilitation sociale* est un de ces nombreux phénomènes qui doivent être compris comme un *effet de groupe*.

La coordination sociale, dont l'existence, à la lumière des travaux récents, ne saurait être contestée, n'implique l'intervention d'aucune «conscience collective» pas plus que d'une «âme» de la ruche ou de la termitière. Les Insectes ne disposent d'aucun «Présidium suprême» réglant l'organisation de leurs sociétés, pas plus qu'ils n'éditent une gazette où s'inscrivent les règlements et les lois édictés par les prétendus chefs! Ce facile anthropomorphisme n'a rien de commun avec les recherches actuelles d'après lesquelles la coordination entre tantôt dans le cadre des effets de groupe, tantôt dans celui des régulations en rapport avec l'absorption et la distribution de certains aliments ainsi qu'avec l'échange de certaines substances (hormones sociales?).

La construction des involucres sphériques qui enveloppent les guêpiers, des piliers coniques du nid des Termites belliqueux, la «couture» des feuilles par la Fourmi fileuse *(Oecophylla smaragdina)* impliquent obligatoirement la coordination des tâches individuelles.

Dans la reconstruction de la cellule royale par les ouvriers du Termite du Natal *(Bellicositermes natalensis)* et du *Cephalotermes rectangularis*, nous avons montré expérimentalement la réalité de la coordination: des arches maçonnées en terre ou en mortier stercoral par deux équipes indépendantes *se raccordent*

[1] GOETSCH avait prétendu que le vol nuptial est indispensable à l'éveil de l'instinct sexuel. Nous avons assez souvent fondé des sociétés normales et prospères, avec des couples d'individus prélevés directement dans la termitière et n'ayant jamais volé, pour soutenir que cette assertion est inexacte.

[2] W. GOETSCH, Zool. Jb. (Syst.) *64*, 227 (1933).

[3] W. GOETSCH, Morph. u. Ökolog. d. Tiere *31*, 490 (1936).

[4] Les raisons pour lesquelles des larves deviennent prématurément aptes à se reproduire alors que les vrais sexués (reproducteurs imaginaux) restent inemployés sont encore inconnues.

[5] R. CHAUVIN, Bull. Biol. France-Belgique *78*, 197–205 (1944).

[6] T. C. SCHNEIRLA, J. comp. Psych. *25*, 304 (1938).

[1] SC. CHEN, Physiol. Zool. *10*, 420–436 (1938).

[2] SC. CHEN, Physiol. Zool. *10*, 437–455 (1938).

[3] Un de nos élèves, E. DELEURANCE, vient d'observer que les différences individuelles d'activité sont très marquées chez les neutres de Guêpes du genre *Pollistes* (observation inédite).

parfaitement et s'intègrent dans un ensemble qui constitue la nouvelle cellule royale.

Une telle constatation ne veut pas dire que tous les actes des Insectes sociaux soient exactement ajustés les uns aux autres et qu'une entente étroite existe en permanence entre les activités individuelles. Nous avons trop souvent observé des Fourmis se gênant mutuellement dans leurs travaux (transport d'aliments par exemple), des Termites soldats et ouvriers se blessant ou se tuant au lieu de lutter contre les envahisseurs de leur nid, etc., pour soutenir une pareille opinion. Mais ce n'est point parce que la coordination manque ou est imparfaite dans certains cas qu'on est en droit de décider qu'elle n'existe jamais et que l'Insecte social travaille et se comporte comme s'il était solitaire. Ce point de vue, contraire aux faits, est actuellement insoutenable.

Les phénomènes de régulation sociale s'apparentent sans doute à la coordination sociale et ne sont en dernière analyse que des effets de groupe. Nous en avons de nombreux exemples mais nous ignorons encore à quel mécanisme précis ils obéissent. Les Termites de beaucoup d'espèces, s'ils sont privés de leur roi, de leur reine ou des deux à la fois, transforment des larves de futurs sexués en rois et reines de remplacement dits néoténiques.

RÖSCH[1] nous a appris qu'une même Abeille ouvrière au cours de son existence, effectue successivement suivant un ordre chronologique déterminé, les diverses fonctions incombant à sa caste et que les nombres de nourrices, de nettoyeuses, de butineuses, pour une population donnée, se trouvent entre eux dans certaines proportions. Si l'une des catégories vient à manquer, les nourrices par exemple, les rapports numériques sont rapidement rétablis par la transformation de butineuses en nourrices. La régulation est donc certaine et trahit qu'une corrélation étroite existe entre les diverses catégories d'ouvrières.

*

Pour les Fourmis, les Abeilles, les Termites et probablement aussi certaines Guêpes, la vie collective est devenue une nécessité absolue. L'animal est étroitement inféodé à la vie sociale et ne peut subsister dans l'isolement (GRASSÉ et CHAUVIN[2]). La dépendance de l'individu à l'égard de la communauté est due à diverses causes dont quelques-unes seulement sont connues. Mettons à part le cas des soldats de Termites, ces monstres qui ont perdu les réflexes essentiels de la vie végétative et doivent être gavés durant toute leur existence (GRASSÉ[3–6]). Ils nous montrent que les sociétés animales, tout comme les sociétés humaines, créent des conditions qui s'opposent au libre exercice de la sélection naturelle.

Le couvain des Hyménoptères sociaux et des Termites supérieurs (fam. des *Termitidae*) est également sous la dépendance alimentaire totale des neutres. Mais on ne peut faire valoir cette dépendance dans le cas des neutres adultes. Sans doute existe-t-il entre les membres de la société de fréquents échanges de nourriture, surtout chez les Termites inférieurs, à propos desquels BUSCALIONI a judicieusement parlé d'une *rumination* sociale; mais cette *trophallaxie*, selon nous, ne suffit pas à expliquer la mort, parfois très rapide, du neutre isolé. D'autres causes interviennent et nous supposons que l'absence de certaines stimulations: contacts, léchages, caresses, etc, ont pour effet de modifier le réglage nerveux des fonctions et troublent l'économie des échanges au point d'entraîner la mort, à plus ou moins brève échéance, de l'animal condamné à la solitude.

Il est encore possible que certains exsudats contiennent des substances agissant sur le développement des organes génitaux et, si l'on en croît les auteurs américains, sur la détermination même des castes. C'est par une action inhibitrice des hormones sociales que s'expliquerait la constance des rapports numériques entre les diverses castes. Lorsque par exemple, dans la termitière, les soldats atteignent un certain nombre, les exsudats de ceux-ci, léchés ou bus par les ouvriers et transmis aux larves, empêcheraient la formation de nouveaux soldats. Nous avons fait valoir contre cette théorie des arguments auxquels il n'a pas encore été répondu.

*

Si notre exposé a porté avant tout sur les Invertébrés, c'est parce que ces animaux ont donné lieu à de nombreuses recherches et qu'ils nous sont particulièrement familiers. On voudra bien ne pas en conclure que chez les Vertébrés les effets de masse et de groupe ont moins d'importance. Une telle appréciation serait inexacte. Les effets de groupe par les stimulations sensorielles interviennent puissamment sur la physiologie génitale et le comportement sexuel de nombreuses espèces. Les expériences de HARRISON[1] sur la Pigeonne, qui ne peut ovuler que si elle perçoit l'image d'un de ses semblables ou sa propre image réfléchie dans un miroir, sont connues de tous. Les parades nuptiales, si fréquentes chez les Oiseaux, ont probablement pour effet de déclencher l'activité ovarienne, bien plus que d'aboutir au tri des plus beaux mâles, comme le veut la théorie darwinienne de la sélection sexuelle. La perception de certaines images par l'oiseau femelle provoque une action cérébrale sur l'hypophyse. Cette action, dont la nature et le mécanisme sont inconnus, augmente la production de

1 G. A. RÖSCH, Z. vergl. Physiol. *12*, 1 (1930).
2 P.-P. GRASSÉ et R. CHAUVIN, Rev. scientifique *82*, 240 (1944).
3 P.-P. GRASSÉ, Ann. Soc. Ent. France *42*, 71 , 291 (1937).
4 P.-P. GRASSÉ, Bull. Soc. Zool. de France T. LXIV, 251–262 (1939).
5 P.-P. GRASSÉ, J. Psychol. 370, 396 (1940).
6 P.-P. GRASSÉ, Bull. Biol. France-Belgique *74*, 347–382 (1942).

1 M. HARRISON, Proc. Roy. Soc. B. *126*, 557 (1939).

l'hormone gonadotrope, ce qui a pour effet de stimuler l'ovaire.

Les belles observations de Darling[1] ont montré que la ponte chez les Mouettes, Oiseaux sociaux par excellence, est plus active dans les bandes nombreuses que dans celles qui ne comptent que quelques individus. La stimulation est plus forte dans les premières que dans les secondes. Ces constatations valent probablement pour tous les Oiseaux qui vivent en troupes au moment de la reproduction.

*

De cet ensemble de données, il ressort, à l'évidence, que l'animal vivant en société est physiologiquement différent du solitaire. Son métabolisme, son comportement (ce dernier sous toutes ses formes) sont marqués d'un cachet particulier. La régulation et la coordination règnent au sein des sociétés hautement organisées et s'expliquent sans qu'il soit nécessaire de faire appel à des phénomènes de conscience, hors de l'atteinte des expérimentateurs.

La sociologie animale, chapitre de la Biologie générale, est maintenant solidement établie. Le nouveau domaine offert aux recherches des naturalistes est immense; son exploration, qui en est à ses débuts, sera fertile, si on en juge par les premières récoltes.

[1] E. F. Darling, Bird flocks and the breeding cycle, London, Cambridge Univ. Presse (édit. 1938).

Summary

In the present note, the author is reviewing recent researches dealing with the action carried by the group on the individual taken isolated. He distinguishes two kinds of effects: 1. *Mass effect*, owing above all to a modification of the medium by the population itself; 2. *group effect*, induced chiefly by sensorial stimuli which occurs without requiring the gathering of a large number of individuals.

Some examples of group effects are given. Individuals living in society are physiologically different from isolated. Correlation, coordination and social facilitation are to be included among group effects. To-day, we are allowed to speak of social physiology.

Die Drehbarkeit der C—C-Bindung und die Gestalt der Kettenmoleküle in Lösung

G. Bier, Liebefeld-Bern

A. *Die Theorien über die Gestalt der Kettenmoleküle*

Seit zwei bis drei Jahrzehnten wurde erkannt, daß wichtige organische Substanzen Makromoleküle sind. Es seien hier nur einige Gruppen von Verbindungen genannt: die Eiweiße, die Polysaccharide, der Kautschuk, die synthetischen Kunststoffe. Bei der großen Zahl von C-Atomen, die ein Makromolekül aufbauen, ist eine ungeheure Zahl von Strukturisomeren theoretisch denkbar. Die Verwirklichung einer beliebigen Strukturisomerie würde eine exakte Strukturaufklärung, wie sie aus der niedermolekularen organischen Chemie bekannt ist, verunmöglichen. Zahlreiche makromolekulare Substanzen sind jedoch nach einem einfachen Prinzip aufgebaut, so daß ihre Strukturaufklärung möglich war. In grundlegenden Arbeiten konnte Staudinger an Vertretern aus verschiedenen chemischen Klassen, zum Beispiel synthetischen Modellsubstanzen, Naturstoffen und Kunststoffen die Verknüpfung von kurzen organischen Resten zu langen linearen Ketten als Bauprinzip nachweisen. Andere Vertreter der gleichen Klassen sind komplizierter gebaut, mehr oder weniger verzweigt. Für viele Stoffe ist das Bauprinzip der linearen Verknüpfung heute allgemein anerkannt. Über die Form der Ketten in Lösung gehen aber die Ansichten der Forscher weit auseinander[1]. Die Kenntnis der Gestalt der Makromoleküle ist nicht nur von Interesse für den Theoretiker, sondern sie ist eine nötige Voraussetzung zur Beurteilung von physiologischen Verhältnissen, zur Beurteilung der Festigkeit und Elastizität von Stoffen, zur Beurteilung des technischen Spinnprozesses usw. Die Kenntnis der Gestalt ist daher von Wichtigkeit für den Biologen, für den Chemiker, für den Physiker und für den Techniker. Die Eigenschaften und Messungen der Substanzen werden von den Autoren ganz verschieden interpretiert. Die Grenzformen der verschiedenen Ansichten sind:

1. die gestreckte formbeständige Kette;

2. die geknäuelte, dauernd ihre Form variierende Kette.

Es sollen hier kurz einige ausgewählte charakteristische Argumente, die die Form der Kettenmoleküle betreffen, angeführt werden.

Nach Staudinger[2] sprechen folgende Gründe für eine gestreckte Gestalt der Kettenmoleküle in Lösung:

[1] Man verwendet zur Untersuchung meist verdünnte Lösungen, da die in konzentrierten Lösungen auftretenden Wechselkräfte physikalischer und chemischer Natur von Kette zu Kette auch nicht annähernd quantitativ erfaßt werden können.

[2] H. Staudinger, Die hochmolekularen Verbindungen (1932); Organische Kolloidchemie, II. Auflage (1942).

1. Lösungen von Kettenmolekülen mit sehr verschiedenem Aufbau befolgen das gleiche empirisch gefundene Viskositätsgesetz.

2. Fadenmoleküle gleicher Kettenlänge, aber verschiedener Dicke (polymeranaloge Verbindungen) haben bei gleicher Solvatation die gleiche Viskositätszahl. Da eine Verknäuelung zum Beispiel bei einer 2½-Methyl- und bei einer 2½-Benzylzellulose ganz verschiedenartig sein müßte (also auch die für Viskosität maßgebende geometrische Gestalt), so ist dieses Ergebnis bei der Annahme einer gemeinsamen Form, der langgestreckten Gestalt der Moleküle, verständlich.

3. Mit dem Bild eines Knäuels ist schlecht vereinbar das Kristallisationsvermögen verschiedener langkettiger Verbindungen aus Lösung.

4. Als Gegenargument gegen die Grundlagen der Theorie von der statistisch geknäuelten Gestalt der Moleküle führt Staudinger an, daß die C—C-Bindung nicht frei beweglich ist, sondern daß ein Energiebetrag nötig ist, um die gegenseitige Lage zweier Kohlenstoffe zu ändern.

Signer ist der Auffassung, daß die Beobachtungen der Strömungsdoppelbrechung am einfachsten durch die Annahme weitgehend gestreckter, entknäuelter Fadenmoleküle gedeutet werden können. Die linearen Formen sollen trotz der Drehbarkeit um die C—C-Bindungen vorherrschen, weil den Kettenmolekülen eine Tendenz innewohnt, sich zu strecken. Wenn durch äußere Einflüsse vorübergehend eine geknäuelte Form entsteht, etwa durch entsprechenden Stoß der umgebenden Lösungsmittelmoleküle, so soll diese Konfiguration unbeständig sein und sich rasch wieder gegen die lineare hin verändern[1]. Den Grund für die Entknäuelung sieht Signer in dem Bestreben der Glieder der Kettenmoleküle, sich möglichst stark zu solvatisieren. Das starke Solvatationsbestreben der fadenförmigen Makromoleküle ist am abnormalen osmotischen Druck ihrer Lösungen (Quellungsdruck) zu erkennen.

Stuart[2] ist der Ansicht, daß die an kleinen Molekülen gewonnenen Erkenntnisse (Drehbarkeit der C—C-Bindung beim Äthan) auf Fadenmoleküle übertragen werden können, und daß die aus der Wärmebewegung zur Verfügung stehende Energie genügt, um eine statistisch variable Knäuelung unter Betätigung der Rotation der C—C-Bindungen zu bewirken. Auf Grund von Schüttelversuchen an Modellsubstanzen (Perlenketten) kommt er zum Schluß, daß Fadenmoleküle weder starre Stäbe noch festgeballte Knäuel, sondern äußerst lose Gebilde darstellen.

Nach W. Kuhn[3] und anderen Autoren sind die Kettenmoleküle auf Grund der freien oder nahezu freien Drehbarkeit der C—C-Bindung statistisch geknäuelt, wobei die Formen sich unter dem Einfluß der Wärmebewegung ändern. W. Kuhn führte umfangreiche Berechnungen über die Kautschukelastizität, die Viskosität, die Strömungsdoppelbrechung usw. durch, die zum Teil recht gut mit dem Experiment übereinstimmen. Die Ansichten Kuhns oder ähnliche Vorstellungen sind heute in der Fachliteratur vielfach vertreten.

Ganz abgesehen von irgendwelchen Rechnungen geht aus der kurzen Zusammenstellung der Argumente hervor, daß der Frage der Drehbarkeit der C—C-Bindung bei langen Ketten für die Gestalt dieser Ketten eine entscheidende Bedeutung zukommt.

B. *Die Drehbarkeit der C—C-Bindung bei langen Ketten*

Die Hypothese der freien Drehbarkeit der C—C-Bindung der organischen Moleküle wurde aufgestellt, um zu erklären, daß es nicht gelingt, gewisse Isomerieformen zu isolieren, daß man zum Beispiel bei der Synthese nur *ein* (1,2-) Dichloräthan erhält. Diese ursprüngliche Hilfshypothese hat sich sehr bewährt, sie ist heute durch zahlreiche chemische und physikalische Untersuchungen aus dem Gebiet der niedermolekularen organischen Chemie untermauert.

Was versteht man nach den neueren Ergebnissen unter Drehbarkeit der C—C-Bindung? Wir betrachten als einfaches Molekül das Äthan $H_3C—CH_3$, in dem die beiden CH_3-Reste gegeneinander rotieren sollen. Aus quantenmechanischen Überlegungen geht hervor, daß nicht dauernd Rotationen um die Bindungsachse der Kohlenstoffe stattfinden, und daß nicht alle Stellungen der beiden CH_3-Reste gegeneinander gleichberechtigt sind. Es sind vielmehr drei Stellungen energetisch sehr stark bevorzugt; das sind die Stellungen, in denen die Wasserstoffe Lücke auf Lücke stehen. Um von einer bevorzugten Stellung in die andere bevorzugte Stellung zu gelangen, muß ein bestimmter Energiebetrag aufgewendet werden, die Rotationsenergie. Der Ausdruck Rotation ist etwas irreführend, es liegt ein Überschnappen von einer Stellung in die andere vor. Es sei hier vermerkt, daß die anschaulichen Kalottenmodelle von Stuart die Rotationsenergie nicht berücksichtigen. Eucken und andere Autoren[1] haben aus dem Verlauf der spezifischen Wärme des Äthans bei tiefen Temperaturen die Rotationsenergie mit 3000—3500 Kalorien berechnet. Zum Vergleich sollen einige andere Energiebeiträge der organischen Chemie angeführt werden: C—C-Bindung 71000 Kal, Hydratationswärme von Alkoholen 5500—6000 Kal, Bindungsenergie der Molekülverbindung Dibenzyl-Trinitrobenzol 600 Kal. Die Rotationsenergie ist also beträchtlich. Aus der Wärmeenergie stehen für die Rotation für jeden CH_3-Rest ½ RT-Kalorien zur Verfügung, das sind für das Äthanmolekül bei Zimmertemperatur 600 Kal. Das ist ein Betrag, der für die Rotation zunächst bei weitem nicht

[1] Signer, Trans. Farad. Soc. *32*, 305 (1936).
[2] Stuart, Z. Elektrochem. *50*, 67 (1944).
[3] W. Kuhn, Exper. *1*, 6 (1945), dort frühere Literatur angegeben.

[1] Zeise, Z. Elektrochem. *47*, 595 (1941), Sammelreferat.

ausreicht. Da aber die Verteilung der Wärmeenergie auf die Moleküle dem Maxwellschen Verteilungsgesetz folgt, hat immer ein bestimmter kleiner Anteil der Moleküle kurzzeitig die nötige Energie, um ein Überschnappen von einer Stellung niedriger potentieller Energie in eine andere Stellung niedriger potentieller Energie zu ermöglichen. 0,7% der Äthanmoleküle haben bei Zimmertemperatur diese Energie[1]. Alle Äthanmoleküle werden im Lauf der Zeit in einen Zustand erhöhter Energie kommen und umschnappen können. Daher ist es bis heute noch nicht gelungen, ein cis- und ein trans-Dichloräthan zu isolieren. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß man einmal die beiden Verbindungen bei tiefen Temperaturen (geringe Isomerisationsgeschwindigkeit) trennen oder doch eine Form rein darstellen kann. Aus Dipolmessungen im Gaszustand geht hervor, daß schon bei Zimmertemperatur die trans-Stellung der cis-Stellung gegenüber stark bevorzugt ist[2]. Die energetische Bevorzugung von trans-Stellungen ist bei der Kohlenstoffdoppelbindung eine experimentell vielfach bestätigte Erscheinung. Bei der Kohlenstoffeinfachbindung ist der Nachweis schwieriger zu führen (zum Beispiel durch Dipolmessungen). Auch bei der Einfachbindung ist nach der Theorie die trans-Stellung energieärmer als die cis-Stellung. So berechnet zum Beispiel Stuart, daß beim Butan die trans-Stellung die energetisch stabile Form ist[3].

Wir haben bei kleinen Molekülen folgende Einschränkungen der ungehemmten freien Drehbarkeit: 1. Zur Drehung ist eine erhebliche Rotationsenergie nötig. 2. Als stabile Lagen sind nur diskrete Stellungen gestattet. 3. Es liegen mehr trans-Formen als cis-Formen vor. Bei kurzen Molekülen führen diese Einschränkungen dazu, daß im Mittel gestreckte Stücke bevorzugt sind. Sie widersprechen jedoch nicht der Annahme der Existenz verschiedener Konstellationsisomerer.

Wir gehen zu längeren Ketten über und lösen diese in einem Lösungsmittel. Das Medium der Flüssigkeit ist für die Betätigung der Rotation ein zusätzliches Hindernis. Ein weiteres zusätzliches Hindernis ist die Ausbildung einer Solvathülle, die von der Wechselwirkung zwischen Kette und Lösungsmittel abhängt. Je stärker die Solvathülle, desto größer die Reibung, desto größer der für die Rotation nötige Impuls, desto geringer die Drehbarkeit. Gering ist die Solvathülle beim Siedepunkt eines Lösungsmittels, z. B. die Solvathülle von Paraffinketten in siedendem Äther. Je länger die Kette, je schwerer der zu rotierende Rest, je größer die Reibungskräfte des Mediums, desto größer ist die aufzuwendende Rotationsenergie, desto geringer der Anteil der rotationsfähigen C—C-Bindungen, desto extremer ist das Verhältnis Rotationsdauer (Dauer des Umschnappens) zur Dauer der Einnahme einer Stellung geringer potentieller Energie (beim Äthan $<1:100$). Je länger ein Molekül ist, desto größer werden die Rotationsenergien der inneren C—C-Bindungen, wenn der ganze Rest rotiert wird. Da die Rotation eines Kettenteiles nicht zylindrisch in der Längsachse der C—C-Bindung erfolgt, sondern wegen der Konstanz des Tetraederwinkels auf einem Kegelmantel gegen den Widerstand der Lösungsmittelmoleküle erfolgen muß, ist eine solche Rotation überhaupt nur bei kurzen Ketten denkbar. Die Deformation eines langen Kettenmoleküls durch Rotation *einer* inneren C—C-Bindung ist nicht möglich. Man kann sich jedoch vorstellen, daß viele C—C-Bindungen gleichzeitig rotiert werden, was ruckartige, starke Deformationen des Moleküls zur Folge hätte. Um eine gleichzeitige gekoppelte Rotation mehrerer C—C-Bindungen durchzuführen, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein: 1. Sämtliche Kettenglieder, die rotiert werden, müssen sich energetisch auf dem äußersten rechten Ast der Maxwellschen Energieverteilungskurve befinden. 2. Sämtliche rotierenden C—C-Bindungen müssen diesen Zustand hoher potentieller Energie zu gleicher Zeit haben. 3. Die translatorischen Impulse der Kettenteile müssen untereinander und mit den Rotationsimpulsen so gekoppelt sein, daß eine Deformation der Kette resultieren kann. 4. Die Impulse der Kettenteile mit Solvathülle und die Impulse der benachbarten Lösungsmoleküle müssen so gekoppelt sein, daß eine Deformation resultieren kann. Um eine Deformation eines Kettenmoleküls durchzuführen, müssen vier unwahrscheinliche Fälle oder noch mehr miteinander kombiniert werden. Das Zeitintervall, in dem solche Kombinationen auftreten können, ist sicher ungeheuer groß im Vergleich mit der Zeitdauer eines atomaren oder molekularen Vorganges. Diese Kombination wäre auch sehr energiereich, sie benötigte ein Vielfaches der Rotationsenergie des Äthans, vielleicht größenordnungsmäßig die Energie einer C—C-Bindung. Man könnte sich in diesem Fall auch eine Kombination der Impulse vorstellen, die eine Kette statt auf Deformation auf Zerreißung beansprucht. Solche energiereichen Kombinationen, die unter Berücksichtigung des Zeitfaktors zu momentanen ruckartigen Deformationen und damit zu Relativbewegungen gegen das Lösungsmittel führen würden, wären vergleichbar mit den Verhältnissen in einer stark turbulenten Lösung, in der Kettenmoleküle abgebaut werden (zum Beispiel bei Strömen durch feine Düsen oder in der Kolloidmühle). Da normalerweise makromolekulare Lösungen ohne Einwirkung physikalischer oder chemischer Kräfte bei Zimmertemperatur stabil sind, können wir diese energiereichen Schwingungen ausschließen.

Die Überlegungen dieses Kapitels führen uns zur Annahme, daß Kettenmoleküle mit Ausnahme der

[1] Stuart, Z. Elektrochem. *50*, 67 (1944).
[2] Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, S. 63 (1937).
[3] Stuart, Molekülstruktur, S. 101 (1934).

äußersten Kettenglieder keine Rotation um ihre C—C-Bindungsachsen haben.

C. *Ringschlußreaktionen langer Ketten*

Als Argument für die freie Drehbarkeit der C—C-Bindung in längeren Ketten werden häufig die Ringschlüsse an hochgliedrigen Ringen von Ruzicka, Carothers und Ziegler erwähnt. Die Ringschlüsse von Ruzicka und Carothers finden bei hohen Temperaturen statt, die Ringschlüsse Zieglers unter der Mitwirkung stark polarer Gruppen (metallorganische Verbindungen), so daß aus diesen Reaktionen nicht ohne weiteres Schlüsse über die Gestalt homöopolarer Ketten in Lösung bei Zimmertemperatur gezogen werden können (Staudinger[1]). Trotz dieser einschränkenden Bemerkung sollen hier die Ringschlußreaktionen im einzelnen verfolgt werden, da sich interessante Folgerungen ergeben. Wir benutzen zu diesem Zweck die quantitativen Ergebnisse, die einer zusammenfassenden Arbeit von Ziegler[2] entnommen sind. Die Zieglerschen Ringschlußreaktionen sind immer unter den gleichen Bedingungen: extreme Verdünnung (zur Vermeidung intermolekularer Reaktionen), siedender Äther, gleiche Reaktionszeit, durchgeführt. In der folgenden Figur sind auf der Abszisse die Anzahl der Ringkohlenstoffatome, auf der Ordinate die Ausbeuten aufgetragen. Bei kleinen Ketten erfolgt die Ringbildung sehr leicht (5, 6, 7 C-Atome); es werden Ausbeuten über 90% erzielt. Bei hohen Kettengliederzahlen (> 16 C-Atome) gibt es Ausbeuten von 70—80%. Dazwischen liegt aber ein Minimum der Ausbeute (Bruchteile eines Prozentes) bei der Kettengliederzahl von 10. Wenn man annimmt, daß alle Kettenglieder frei und gleichberechtigt rotieren können, dann ist eine Erklärung für das Ausbleiben einer Ringsschlußreaktion nicht möglich. Da keine Ringschlußreaktion stattfindet, ist auch keine Drehbarkeit der inneren C—C-Bindungen anzunehmen. Wenn aber bei einer Kette mit 10 C-Atomen keine oder nahezu keine Drehbarkeit vorhanden ist, dann besteht kein Grund, eine Drehbarkeit bei längeren Ketten anzunehmen, und wir müssen die Ringschlußreaktionen im rechten Teil der Abbildung anders zu deuten suchen: die Ketten führen im siedenden Äther zum Teil extreme translatorische Schwingungen durch. Die schwingenden Enden der Ketten tragen polare Gruppen. Von diesen gehen anziehende Kräfte aus, die im homöopolaren Medium eine erhebliche Reichweite haben. Nähern sich die Kettenenden während einer extremen Schwingung, so findet unter Mithilfe der polaren Gruppen eine Ringschlußreaktion statt. Da im Laufe von mehreren Stunden für alle Ketten eine solche extreme Durchbiegung der Kette möglich ist und wahrscheinlich jede extreme Durchbiegung auch eine Ringschlußreaktion zur Folge hat (ionenähnliche Reaktion), ist die gute Ausbeute verständlich. Im Minimum der Ausbeute ist die Kette zu kurz, um eine Durchbiegung der Kette unter Näherung der Enden zu ermöglichen. Bei ganz kurzen Ketten genügt die Wärmeenergie zur Rotation. Während bisher die Ringschlußreaktionen an hochgliedrigen Ringen als Beweis

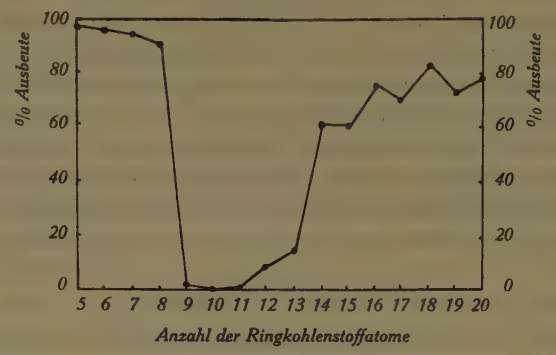


Fig. 1.

für die freie Drehbarkeit der C—C-Bindung angesehen wurden, führt uns eine kritische Auswertung dazu, diese Ringschlußreaktionen gerade als Gegenargument gegen die Drehbarkeit der C—C-Bindung in längeren Ketten anzuführen.

D. *Viskositätsmessungen an Modellsubstanzen*

Einen weiteren Beweis gegen die Drehbarkeit der C—C-Bindungen langer Ketten geben Viskositätsmessungen an Modellsubstanzen, die im Institut von Staudinger ausgeführt wurden[1]. Ein Beispiel soll hier angeführt werden.

Substanz	Molekulargewicht	Kettenlänge	Visk.-Zahl·10^3 (Benzol)
Dipropylmalonsäure-ditetradecylester	580	33	2,70
Dicetylmalonsäure-dimethylester	580	33	3,76

Die beiden Substanzen haben gleiches Molekulargewicht, gleiche Kettenlänge, aber einen Viskositätsunterschied von rund 40%. Da die Paraffinreste in beiden Molekülen gleich sind, muß der Unterschied der Viskosität bedingt sein durch eine Gruppierung in der Mitte der Kette. Wären die Kettenglieder beweglich, wäre das Molekül als Folge der Beweglichkeit geknäuelt, so könnte die etwas verschiedene Konfiguration in einem kleinen Teil des Moleküls die Viskositätszahl nur unwesentlich beeinflussen. Da aber keine Drehbarkeit der C—C-Bindungen der Kette vorhanden ist, pflanzt sich eine durch *ein* Atom oder

[1] Staudinger, Kunststoffe *33*, 197 (1943).
[2] Ziegler, Ber. *67* A (Vereinsnachrichten) 140.

[1] Diss. G. Lorentz, Freiburg i. Br. (1942). Dipl. Arbeit G. Bier, Freiburg i. Br. (1943).

durch eine Atomgruppierung fixierte Struktur durch das ganze Molekül fort. Zum Beispiel würde eine geringe Änderung des Tetraederwinkels des mittleren C-Atoms der Kette oder eine von der normalen Paraffinkette abweichende Konfiguration der mittleren C-Atome des Moleküls bewirken, daß die Richtungen der beiden langen Kettenenden einen Winkel $\neq 180^0$ bilden, oder daß die wirksame Kettenlänge verkürzt würde usw. Damit wäre eine Änderung der Volumenbeanspruchung und der Viskosität verbunden. Die beiden Substanzen haben fixierte Strukturen mit verschiedener Volumenbeanspruchung. Staudinger prägte für dieses Verhalten den geeigneten Ausdruck: «Formbeständigkeit der Moleküle»[1]. Wir können obige Messungen nicht mit einer Verknäuelung, wohl aber mit einer Formbeständigkeit der Moleküle erklären.

E. *Die Form der Kettenmoleküle*

Die Form der Kettenmoleküle in Lösung ist durch den Valenzwinkel und das Fehlen einer Drehbarkeit der C—C-Bindung (mit Ausnahme der äußersten Kettenglieder) bedingt. Die Mikro-Brownschen Bewegungen der Kette und die Brownsche Bewegung des Lösungsmittels führen zu elastischen Deformationen der Ausgangsform, mit denen eine geringe Änderung der Valenzwinkelnormalstellung und der Rotationsnormalstellung verbunden ist. Auf jede deformierte Form wirkt eine rücktreibende Kraft, die den Zustand minimaler potentieller Energie herzustellen sucht. Die häufigste Form wird etwas abweichen von der Normalform, die das Molekül im festen Zustand besitzt. Substanzen, bei denen im festen Zustand die gerade Kette nachgewiesen ist (zum Beispiel durch Röntgenaufnahmen) haben auch in Lösung eine bevorzugt gestreckte Form. Zu diesen Substanzen gehören zum Beispiel Zellulose und einige andere Polysaccharide, Paraffine, Polyoxymethylene, Polyäthylenoxyde, Polyamide und Polyester.

Bei anderen Substanzen ist eine Bestimmung der Form noch nicht möglich, zum Beispiel beim Kautschuk und einigen Kunststoffen. Es ist wahrscheinlich mit einer Variation von Formen zu rechnen. Wie die Gestalt in diesen Fällen auch sein mag, auf jeden Fall ist das Molekül ohne Einwirkung äußerer Kräfte innerhalb einer durch den Elastizitätsmodul und den Torsionsmodul der Kettenteile festgelegten Variationsbreite formbeständig.

[1] Staudinger, Kunststoffe *33*, 197 (1943).

Summary

1. The most important opinions concerning the shape of linear chain-molecules are quoted.

2. From the existence of an energy of rotation, which was proved on gaseous ethan, and from the presence of distinct positions of lowest potential energy of the C-atoms follows, if the above facts are applied to dissolved long chain-molecules, that the C—C bond in long chains shows no rotation.

3. The quantitative results of the ringforming reactions with long paraffin-chains, which have a very distinct minimum yield, if the chain has 9—12 C-atoms, are contradictory to the general hypothesis of free rotation.

4. Measurements of viscosity with model substances are not in agreement with the idea of free rotation, which leads to statistic balls, but point to the "stability of shape of the molecules" (Staudinger).

5. The chain-molecules tend to take the position of lowest potential energy. The amplitudes of the vibration in deviation of the normal position are given by the heat energy as well as by the moduli of elasticity and torsion of the chain. Quite a number of substances have the fully extended chain as stable shape. Other substances probably have no extended chains but angular chains as stable forms.

Il Potenziale di Ossido-Riduzione e le sue applicazioni in Batteriologia ed in Igiene

Di Antonio Tizzano, Roma

I. *Premessa e brevi cenni teorici*

Dagli albori della chimica, si sono considerati corpi più o meno facili ad ossidarsi o a ridursi. Certamente, la maniera di esprimersi cambiava, ma lo spirito tendeva verso una concezione unica. L'alchimista considerava già gli elementi capaci di dare il fuoco e quelli che erano inerti. Poi si distinsero le velocità di reazione e da allora si cercò di esprimere in cifre la forza di ossidazione o di riduzione. I corpi semplici furono così classificati per ordine di affinità chimica.

La definizione di energia di ossido-riduzione lascia da parte il punto di vista così considerato di velocità di reazione per riportarsi sul problema più razionale dell'equilibrio chimico.

Da Van 't Hoff, quando una reazione chimica è legata ad un trasporto di elettroni, da una molecola all'altra, ed è possibile deviare questi elettroni con un conduttore metallico, si può valutare l'energia chimica della reazione con la forza elettromotrice delle correnti di elettroni nella pila formata, funzionante in maniera reversibile. L'esistenza di una forza antagonista compensante la forza chimica sarà indispensabile alla misura di questa e l'energia di ossidazione sarà misurata da questa forza di compensazione.

Così, in una pila formata di due recipienti contenenti soluzioni miste di cloruri ferrosi e ferrici, in concentrazioni differenti, con contatti mediante fili di platino, si ottiene una forza elettromotrice, E, che dipende dal valore relativo dei due elettrodi e misura la differenza dei poteri ossidanti delle due soluzioni. Dalla formola di Nernst, si ha:

$$E_H = E' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$$

in cui E_H è il potenziale dell'elettrodo inattaccabile rapportato all'elettrodo normale ad idrogeno, E' il potenziale normale della reazione $Fe^{++} - \Theta \rightleftharpoons Fe^{+++}$, R la costante dei gas, F la costante di Faraday (962500 C), T la temperatura assoluta, n il numero degli elettroni (nel nostro caso 1). Generalizzando, si ha:

$$\text{ossidante} + n\,\Theta \rightleftharpoons \text{riduttore}$$

$$E_H = E' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{red}}{\text{ox}}$$

Un elettrodo inattaccabile in oro o in platino lucente è paragonabile ad un elettrodo ad idrogeno immerso in una soluzione di concentrazione normale in H ioni e sormontata da una atmosfera di idrogeno di pressione P.

Per conseguenza, ad ogni equilibrio di ossido-riduzione in mezzo acquoso diluito, si può far corrispondere un equilibrio tra gli H ioni e l'idrogeno gassoso.

Come è noto, Clark[1] ha raccolto tutti questi risultati e per analogia con la nozione del p_H ha introdotto la notazione di r_H che esprime l'attività riduttrice o ossidante di una soluzione diluita, come il p_H esprime l'attività acida o alcalina di questa stessa soluzione.

Il campo di applicazione della determinazione del potenziale di ossido-riduzione, rispettivamente del valore r_H è oggi già molto grande: le vantaggiose possibilità della sua applicazione specialmente in biologia, nello studio delle fermentazioni, nella chimica degli enzimi, in quella delle vitamine ed in quella bromatologica, ecc., però, non si possono oggi ancora scorgere nella loro completa estensione e si può facilmente prevedere che queste possibilità debbono essere sempre più sfruttate, per servire anzitutto al progresso scientifico, ma poi anche, immediatamente, al progresso tecnico.

I potenziali di ossido-riduzione sono stati prima studiati, già alla fine del secolo scorso, nel Laboratorio di Ostwald, in principio ci si occupava dei sistemi organici, ma già nel 1904 Haber e Reuss hanno studiato il sistema idrochinone $\rightleftharpoons$ chinone, ricerche che dopo la prima guerra mondiale furono proseguite da Grauger, Gillepsie, Clark, Bilmann e Conant. Da questa epoca non si è più interrotta la serie dei lavori che si occupano del potenziale di ossido-riduzione, del valore r_H e delle loro applicazioni nei più diversi campi.

[1] Clark, W. Mansfield, Studies on oxydation-reduction, Bulletin 151, Hygienic Labor., Treasury Department, U.S. Publ. Health Service, Washington, D. C. (1928).

Poichè non è però possibile, nei limiti di questa rassegna, dare uno sguardo completo ai lavori già pubblicati, rimando alla bibliografia riassuntiva riportata: qui mi limiterò a ricordare i fatti principali che varranno a dare una idea della massa delle possibilità.

II. *Applicazioni del potenziale di ossido-riduzione*

1.° *Batteriologia*

Da quanto precede, si è visto come si sia introdotta nelle scienze biologiche una nuova idea sui fenomeni di riduzione e di ossidazione, e, cioè, sui fenomeni fondamentali del metabolismo di ogni essere vivente. Interessa qui particolarmente vedere se queste conoscenze si rifletteranno sui fondamenti della Batteriologia e della Chimica bromatologica e quali frutti si potranno trarre da questo ramo della scienza. La batteriologia poggerebbe sopra una base troppo debole, se una nuova interpretazione di qualche fenomeno già conosciuto potesse restare senza valore per le sue leggi già stabilite. Nella stessa maniera in cui l'interpretazione elettrochimica della reazione non svaluta le leggi di titolazione, ma rende possibile conoscerle più profondamente ed esattamente, l'interpretazione elettrochimica delle riduzioni e delle ossidazioni non modifica le leggi del metabolismo batterico, ma apre un nuovo orizzonte attraverso il quale si potranno allargare e rendere più esatte le nostre conoscenze. Si vedranno i vantaggi dello studio dei sistemi ossido-riduttivi batterici, per il fatto soprattutto che consentono di eseguire le nostre ricerche nei batteri vivi.

Sul metabolismo batterico per molto tempo, specialmente durante l'epoca che può essere considerata come il periodo aureo della batteriologia, si sono potute realizzare ricerche indirette, analizzando le variazioni prodottesi nei mezzi di coltura. Il metodo di Warburg rese possibile per la prima volta di studiare direttamente i fenomeni del metabolismo batterico, ma la sua applicabilità — visto che esso permette solo di misurare l'O_2 prodotto — si limita ad un campo molto ristretto. La determinazione del potenziale di ossido-riduzione si può eseguire sia nei batteri anaerobi che negli aerobi e sempre nelle condizioni desiderate. Dato che il metabolismo batterico è, generalmente, una proprietà ben caratteristica, dalla sua determinazione si possono trarre importanti conclusioni per quanto si riferisce non solo al metabolismo intermedio, ma anche alla specie, alla purezza di una coltura, e, oltre a ciò, si possono determinare con grande esattezza le condizioni più favorevoli o più sfavorevoli del suo accrescimento e della sua proliferazione. Argomento, questo, che potrà raggiungere anche una certa importanza nella lotta contro le malattie infettive.

Gillepsie e collaboratori[1, 2, 3] nello studio dei po-

[1] R. W. H. Gillepsie e J. R. Porter, J. Bacter. *36*, 605 (1938).
[2] R. W. H. Gillepsie e L. F. Rettger, ib. *36*, 621 (1938).
[3] id., ib. *36*, 633 (1938).

tenziali di ossido-riduzione prodotti da diversi batteri in mezzi di coltura sufficientemente tamponati ed in condizioni anaerobie, hanno trovato che il valore finale, cioè il valore che non varia più, è caratteristico per le specie e può essere differente in specie assai prossime. Essi hanno trovato differenze tanto minime e tanto costanti da giungere al punto da poter essere utilizzate ai fini della classificazione e della identificazione. Il potenziale finale si raggiungeva in 2–3 giorni ed era di −0,30 V nel caso del *Clostridium botulinum* e di −0,35 V per il *Clostridium tetani*. Differenze identiche sono state trovate in una stessa specie secondo l'origine. Per esempio, le diverse specie dei lattobacilli (*Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus bulgaricus*, ecc.) mostravano una differenza nel potenziale di ossido-riduzione di −0,10–0,11 V secondo l'origine orale od intestinale, essendo l'intensità di riduzione maggiore nei primi. Il *Lactobacillus macerans* riduce molto più fortemente di quel che non riduca lo *A. polymyxa* e la differenza tra i valori finali di queste due specie è di 0,06–0,07 V.

Altre curve sono state tracciate per il potenziale di ossido-riduzione di diversi altri germi e, particolarmente, degli streptococchi, dei pneumococchi, dello stafilococco, del bacillo difterico (Knight e Fildes[1]; Hewitt[2]). Tutti mostrano un netto optimum di attività che, per la maggior parte, corrisponde ad un potenziale inferiore ad $E_H = +0{,}10$ V per $p_H = 7 - 7{,}65$. Al disopra di +0,11 V lo sviluppo è generalmente impedito per inibizione delle spore.

Dall'origine del potenziale di ossido-riduzione segue che in quei casi in cui il metabolismo della specie è perfettamente eguale, anche i rispettivi valori di E_H non possono presentare differenze. Attraverso ricerche biochimiche si è visto, per esempio, un comportamento quasi identico della *S. paratyphi C* e della *S. cholerae suis*, var. Kunzendorf, ed un comportamento differente di queste due dalla *S. sendai*. Le determinazioni del potenziale di ossido-riduzione hanno confermato rispettivamente questa identità e questa divergenza (Burrows e Jordan[3]).

Poichè il potenziale ossido-riduzione varia con il p_H, è naturale che la formazione di prodotti del metabolismo che esercitano una influenza sul p_H farà risentire la sua azione anche sul valore di r_H. Ma questa influenza dei prodotti metabolici altera le curve del potenziale di ossido-riduzione anche quando si mantiene artificialmente il p_H ad un livello costante. Longsworth e McInnes[4] in una serie di esperimenti hanno studiato la produzione di acido in colture di acidofilo e le curve di potenziale di ossido-riduzione in una atmosfera di N_2 contenente il 2,6% di CO_2. La reazione del mezzo fu mantenuta – per regolazione automatica – ad un livello costante, corrispondente ad un p_H 6;0. L'inizio dello sviluppo fu accompagnato da una caduta rapida del potenziale di ossido-riduzione, il cui valore minimo era di −0,19 V. Con la produzione di acidi aumenta anche il potenziale. Nella fase massima della produzione di acido il potenziale di ossido-riduzione era di −0,15 V. Diminuendo la formazione di acido, diminuisce il valore del potenziale di ossido-riduzione. Cento ore dopo l'inizio dell'esperimento l'E_H torna di nuovo a −0,19 V, valore caratteristico per questo microorganismo in condizioni anaerobie e con un p_H di 6,0; successivamente il valore di E_H resta invariato.

Le seguenti ricerche di Seal e Mitra[1], tra le altre, mostrano quali differenze minime possa svelare il potenziale di ossido-riduzione. Questi autori determinavano il potenziale di ossido-riduzione in colture di differenti vibrioni, usando come mezzo colturale acqua peptonata all'1%. Le curve del potenziale dei gruppi di composizione chimica differente erano eguali e differivano da quelle dei gruppi di composizione chimica differente. Colture di vibrioni con proteina I hanno un potenziale maggiore di quello che mostrano le colture con proteina II. Ma il tipo della curva era in entrambi i casi lo stesso, cioè il minimo era raggiunto in 6 ore ed il massimo in 12 ore.

Un'altra questione la cui spiegazione può essere data dallo studio preciso del potenziale di ossido-riduzione è quella dell'età di una coltura. Tra le varie ricerche compiute in questo campo ricorderò quelle di Calcinai[2] che mostrano che il bacillo di Koch col tempo perde molto della sua capacità riducente. Una coltura di 15 giorni ha una azione riducente 4–5 volte più forte di una di 3–4 mesi. I particolari di queste ricerche mostrano che la diminuzione delle proprietà ossido-riduttive è in relazione diretta con l'età delle colture studiate.

Interessanti resultati sono dati dalle misure eseguite nelle stesse specie coltivate in mezzi differenti. Seguendo, per esempio, le curve di potenziale d'una coltura di streptococco emolitico in condizioni aerobie in brodo semplice si vede che il valore di E_H passa rapidamente dal suo valore iniziale, −0,30 V a −0,16 V, raggiungendo questo valore in 6–6½ ore, per giungere poi lentamente al valore finale di −0,12 V. La stessa coltura coltivata in brodo contenente il 50% di siero ha come valore finale del suo E_H −0,09 V e la caduta del suo potenziale si verifica molto lentamente, per esempio, dopo 6–6½ ore esso è ancora di −0,08 V. Questa modificazione del potenziale e della sua curva è determinata probabilmente dai gruppi sulfidrilici contenuti nelle proteine naturali del siero. È noto che il glutatione, il composto biologico più importante che contiene il gruppo sulfidrilico, è stato accuratamente studiato dal punto di vista del suo potenziale di ossido-

[1] B. C. J. Knight e P. Fildes, Biochem. J. *24*, 1496 (1930).
[2] L. F. Hewitt, ib. *24*, 1151 (1930).
[3] W. Burrows e E. O. Jordan, J. Infect. Dis. *58*, 259 (1936).
[4] L. G. Longsworth e D. A. McInnes, J. Bacter. *32*, 536 (1936).

[1] S. C. Seal e B. N. Mitra, Ind. J. med. Res. *26*, 625 (1939).
[2] M. Calcinai, Boll. Ist. Sieroter. Mil. *17*, 845 (1938).

riduzione. Queste ricerche hanno fatto supporre che il gruppo sulfidrilico sia un trasportatore di ossigeno, in modo che è ben comprensibile la sua influenza preponderante sul potenziale di ossido-riduzione dei batteri. Le misure del potenziale di ossido-riduzione dei bacilli tetanici durante lo sviluppo eseguite principalmente da Knight e Fildes[1] mostrano che lo sviluppo si accompagna ad una curva di potenziale ben caratteristica la quale a sua volta si verifica solo in presenza dei gruppi sulfidrilici.

Anche la presenza di glucosio nel mezzo modifica la curva del potenziale di ossido-riduzione in maniera caratteristica. I prodotti di decomposizione di natura acida del glucosio determinano una discesa del potenziale quasi istantanea. In colture di bacillo coli è stato osservato che quando il mezzo contiene 1% di glucosio il valore di E_H passa entro tre ore da $+0{,}40$ V a $-0{,}34-0{,}38$ V. L'influenza della composizione del mezzo sulle curve di potenziale a volte può determinare perturbazioni abbastanza irregolari che, nella interpretazione dei resultati, esercitano una influenza dannosa. Così, ad esempio, Ward[2], misurando il potenziale di ossido-riduzione di sviluppo di *Entamoeba coli* coltivata in un mezzo sintetico ha osservato irregolarità che mai furono osservate quando usava come mezzo brodo peptonato. La composizione dei mezzi è un fattore preponderante nel giudizio e nella interpretazione dei resultati delle misure di questa natura. Principalmente tra i batteri aerobi si trovano vari tipi, come, per esempio, la già ricordata *Entamoeba coli*, che si distingue per la sua alta labilità di ossigeno. Lo stesso Ward[3] ha osservato che le curve di E_H, quando la *Entamoeba coli* era coltivata in un mezzo sintetico, mostravano irregolarità che subito scomparivano quando al mezzo si aggiungevano quantità trascurabili di un sistema reversibile di ossido-riduzione (sale ferrico di cianuro di potassio $K_3Fe(CN)_6$. Ward spiega questo fatto con la presenza di un fattore nel brodo, capace di mantenere in equilibrio il potenziale ossido-riduzione anche in presenza dell'aria. Il mezzo sintetico o non contiene il fattore di questa azione o lo contiene in quantità insufficiente. La prova che le perturbazioni irregolari del potenziale sono causate in effetti dall'ossigeno, è data dal fatto che le stesse non si verificano quando le misure sono eseguite in condizioni anaerobie.

Tutte le alterazioni delle colture si manifestano nel potenziale di ossido-riduzione conformemente alla natura di questo. Non possedendo dati sperimentali sufficienti per poter trarre conclusioni sicure ed utili per la batteriologia pratica, mi limiterò a ricordare le ricerche, d'altra parte in numero abbastanza ridotto, sull'azione del lisozima e dei batteriofagi. Hewitt[4] ha osservato che l'aggiunta di lisozima di albume d'uovo a colture di *Micrococcus lysodeikticus* determina una caduta immediata del potenziale di ossido-riduzione (da $-0{,}05$ a $-0{,}20$ V), la quale scompare rapidamente. Manca ancora una spiegazione soddisfacente di questo fenomeno, probabilmente dovuto all'aumento dell'attività catalasica accompagnata da una inibizione degli effetti delle deidrogenasi. Si ignora ancora completamente il meccanismo per il quale si ristabilisce l'equilibrio perturbato con tanta rapidità. L'aggiunta di batteriofago non si manifesta nel potenziale di ossido-riduzione in un modo uniforme. Probabilmente oltre alla specie della coltura anche la composizione del mezzo esercita influenze che ancora non sono state sufficientemente studiate per poter vedere le relazioni.

Infine, voglio ricordare che anche le modificazioni nella tossicità delle colture possono verificarsi per il comportamento del potenziale di ossido-riduzione. Prevot[1] ha osservato che la caduta della tossicità che si ha nel bacillo del tetano durante passaggi successivi è seguita da una progressiva diminuzione della sua capacità di riduzione, che a sua volta è determinata dalla scomparsa della deidrogenasi. È naturale che queste modificazioni determinano anche una variazione caratteristica del potenziale di ossido-riduzione.

2.° *Immunologia*

Pochissimo è stato fatto per stabilire il rapporto tra il meccanismo di ossido-riduzione da un lato e le reazioni immunitarie dall'altro, benchè alcuni resultati permettano di supporre che il potenziale di ossido-riduzione ha una notevole importanza nei processi immunitari dell'organismo e nel suo comportamento serologico. Le emolisine, le agglutinine, le precipitine, il complemento (alessina di Buchner), e numerosissime tossine batteriche non sono altro che fermenti (vedi dopo le relazioni tra fermenti e potenziale di ossido-riduzione). D'altra parte, già da molto tempo si conoscevano osservazioni circa le azioni stimolanti ed inibitrici esercitate da alcuni composti chimici sulle reazioni immunitarie e che tendono a dimostrare che le sostanze aventi il *potere di accelerare* le ossidazioni esercitano anche una azione stimolante sulla produzione di anticorpi. Così, ad esempio, i metalli colloidali studiati da Robin e Bordet[2], come anche da Bosson e Marcelet[3] stimolano la produzione di anticorpi (opsonine). Gli arsenicali aumentano la produzione delle agglutinine, e così via. Numerose osservazioni hanno invece mostrato che le sostanze inibitrici delle ossidazioni producono effetti inversi a quelli delle sostanze stimolatrici. Così, ad esempio, Graham[4] ha mostrato che il

[1] B. C. J. Knight e P. Fildes, Biochem. J. *24*, 1496 (1930).
[2] W. E. Ward, Proc. Soc. exp. Biol. a. Med. *38*, 445 (1938).
[3] W. E. Ward, J. Bacter. *36*, 337 (1938).
[4] L. F. Hewitt, Biochem. J. *25*, 1452 (1931).

[1] A. R. Prevot, C. R. Soc. biol. *127*, 685 (1938).
[2] A. Robin e G. Bordet, C. R. Acad. Soc. *138*, 783 (1904).
[3] E. Bosson e N. Marcelet, Gaz. Hôp. *81*, 1227 (1908).
[4] E. A. Graham, J. Infect. Dis. *8*, 147 (1911).

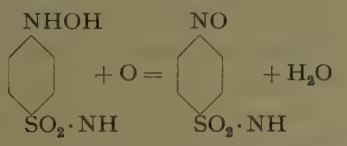
cloroformio, l'etere e l'alcool si oppongono alla produzione di anticorpi ed Arkin[1] ha posto in evidenza l'esistenza di una stretta affinità tra l'ossidazione ed i fenomeni immunitari. Tuttavia, contrariamente ai resultati ricordati, Poehl[2] ha segnalato che i metalli colloidali non esercitano una esaltazione delle reazioni immunitarie con un meccanismo di ossidazione, ma in virtù dell'aumento del contenuto del siero in spermina, determinando un accrescimento della alcalinità del siero e, per conseguenza, favorendo i fenomeni chemiotattici. Delille, Hillemand e Lestocquoy[3] hanno notato che le iniezioni sottocutanee di O_2 producono, generalmente, una diminuzione del numero dei leucociti nel sangue e simultaneamente una diminuzione del tasso di anticorpi nel siero. Kavashima[4] ha trovato che l'acqua ossigenata inattiva gli anticorpi naturali nel siero di cavallo. Secondo Yoshida[5] il ferro colloidale, il rame ed il piombo si oppongono alla produzione di anticorpi (agglutinine) per i bacilli tifici ed alla formazione delle precipitine. Neill, Fleming e Gaspari[6] nel 1927 hanno trovato che le emolisine batteriche sono inattivate dalla aria o dall'H_2O_2 e nuovamente riattivate dai riducenti, come i solfuri. Dal punto di vista profilattico ha maggiore importanza il fatto che anche i processi di difesa dell'organismo verso le infezioni vengono rinforzati con i riducenti. Una abbondante somministrazione di vitamina C, che è lo stato ridotto di un sistema reversibile (vedi dopo) rinforza il potere battericida del siero e la formazione delle precipitine specifiche verso il siero di cavallo (Jusatz, Bersin e Köster[7]; Madison e Manwaring[8]); inversamente nello scorbuto e nella alimentazione povera di vitamina C, il potere battericida del sangue e la formazione di precipitine sono diminuite. La vitamina C inoltre disintossica *in vivo* ed *in vitro* le tossine batteriche, per esempio, la tossina difterica (Harde e Philippe[9]; Lotze e Thaddea[10]) e determina un aumento della formazione di anticorpi (Cotrufo[11], Vasile[12], Ingrassia[13], Pecorella[14], Dessy e Sciarra[15]), anzitutto nei primi stadi della immunizzazione. Schwarz e Cislaghi[1] non hanno, invece, potuto mettere in evidenza tale azione nelle cavie intossicate con tossina difterica. In parte questo è dovuto al fatto che la vitamina C viene consumata nella formazione degli anticorpi, poichè negli animali immunizzati Jusatz[2] ha trovato una diminuzione di vitamina C nei surreni. Forse nella reazione tra la vitamina C e l'albumina degli anticorpi si tratta di qualcosa di analogo al legame del sistema cofermento reversibile all'albumina del fermento deidrasi, che solo in tal modo viene attivato alla efficacia completa. In connessione con l'aumento del titolo di anticorpi determinato dalla vitamina C, sta il fatto che l'abbondante somministrazione di vitamina C nelle cavie sensibilizzate attenua o impedisce i fenomeni dello *ictus* anafilattico (Schwarz e Cislaghi[1]; Wedgewood[3]; Lemke[4]); lo stesso vale per lo *ictus* istaminico e per la ipersensibilità al salvarsan (Dainow[5]). In tutti questi casi non si tratta di un effetto vitaminico specifico della vitamina C, ma di un'azione della sua grande intensità riducente, poichè il potenziale di ossido-riduzione degli organi nello *ictus* anafilattico è fortemente aumentato e viene riportato ai valori normali per effetto della somministrazione di vitamina C, ed inoltre la vitamina C può essere sostituita integralmente da altre sostanze riducenti con un potenziale simile, come la cisteina, il glutatione, il tiosolfato o idrolisati albuminoidi contenenti il gruppo SH (detossina) (Hochwald[6]; Luzzi[7]); tali sostanze in analogia alla vitamina C migliorano anche i poteri di difesa verso la scarlattina (Horsters[8]), la tubercolosi (Yamagisawa[8]), la difterite, ecc. Anche gli stretti legami scoperti da Ecker[9] e collaboratori tra contenuto in acido ascorbico e titolo complementare del siero, che decorrono parallelamente, si spiegano con un effetto potenziale. Ecker[10, 11] come anche Valley[12], Chow e Wong[13] hanno mostrato che il complemento viene inattivato in maniera reversibile dagli ossidanti (ossigeno, H_2O_2, iodio, chinone) e dalle ossidasi vegetali, sistemi, cioè, con alto potenziale ossido-riduzione, e nuovamente riattivato dai riducenti (vitamina C, glutatione, tiosolfato, H_2S e KCN), il che costituisce una chiara prova della dipendenza dell'attività complementare dal livello del po-

[1] A. Arkin, J. Infect. Diss. *16*, 349 (1915).
[2] Poehl, Alexander M. de, C. R. Acad. Soc. *145*, 487 (1908).
[3] A. Delille, P. Hillemand e C. H. Lestocquoy, Bull. mém. Soc. Méd. Hôp., Paris *38*, 422 (1910?).
[4] K. Kavashima, Biochem. Z. *23*, 186 (1915).
[5] R. Yoshida, Jap. Z. mikrobiol. Path. *26*, 196, 449 e 561 (1932).
[6] J. M. Neill, W. L. Fleming e E. L. Gaspari, J. exper. Med. *46*, 735 (1927).
[7] H. J. Jusatz, T. H. Bersin e H. Köster, Klin. Wschr. II *14*, 1419 (1935).
[8] R. R. Madison e W. H. Manwaring, Proc. Soc. exp. Biol. a. Med. *37*, 402 (1937).
[9] E. Harde e M. Philippe, C. R. Acad. Sci., Paris, *199*, 738 (1934).
[10] Lotze e S. Thaddea, Klin. Wschr. II *15*, 1512 (1936).
[11] P. Cotrufo, G. Batter. Imm. *18*, 291 (1937).
[12] B. Vasile, Boll. I. S. M. *17*, 460 (1938).
[13] G. Ingrassia, G. Batter. Imm. *22*, 671 (1939).
[14] F. Pecorella, Boll. I. S. M. *19*, 9 (1940).
[15] G. Dessy e E. Sciarra, ib. *19*, 458 (1940).

[1] E. Schwarz e F. Cislaghi, Minerva Med., II, *26*, 522 (1935).
[2] H. J. Jusatz, Z. Immunitätsfschg. *88*, 472, 483 (1936).
[3] P. E. Wedgewood, Medical Bull. (1934).
[4] C. H. Lemke, Mschr. Kinderheilk. *67*, 244 (1936).
[5] I. Dainow, Presse méd. *94*, 1670 (1937).
[6] A. Hochwald, Klin. Wschr., I, *15*, 894 (1936).
[7] G. F. Luzzi, Biochim. Ter. Sper. *22*, 92 (1935).
[8] Cit. in J. Kuhnau, Therapie der Gegenwart *82*, 335 (1941).
[9] E. E. Ecker, L. Pillemer, E. W. Martiensen e H. Gradis, J. Immunol. *34*, 19 (1938).
[10] E. E. Ecker, L. Pillemer, E. W. Martiensen e D. Wertheimer, J. biol. Chem. *123*, 351 (1938).
[11] E. E. Ecker, L. Pillemer e D. Wertheimer, J. Immunol. *34*, 45 (1938).
[12] G. Valley, J. Immunol. *15*, 325 (1928).
[13] B. F. Chow e S. C. Wong, Proc. Soc. exp. Biol. a. Med. *38*, 120 (1938).

tenziale. Una inattivazione invertibile del complemento avviene anche con i metalli pesanti che fissano i gruppi SH e ciò mostra che il complemento nella sua forma attiva è lo stato ridotto (solfidrilico) di un sistema ossido-riduzione contenente zolfo, del tipo del glutatione, della papaina, dell'ureasi e di altri fermenti.

Partendo dall'osservazione che i potenziali di ossido-riduzione negativi migliorano i meccanismi fermentativi della difesa antitossica e lo stato immunitario dell'organismo, risultano importanti punti di vista per la spiegazione dei fenomeni chemoterapici cui non mi sembra superfluo accennare brevemente. È stato già detto che lo svelenamento delle tossine dipende dalla presenza di sostanze riducenti e, quindi dalla esistenza di potenziali negativi. Oltre la vitamina C, la cisteina ed il glutatione, anche altre sostanze riducenti di struttura completamente diversa, che con il loro stato ossidato formano sistemi di ossido-riduzione reversibili (una prova della *aspecificità chimica* di questo fenomeno) sono capaci di neutralizzare le tossine, e precisamente, anzitutto le sostanze del carattere dei fenoli, come adrenalina, diossifenilalanina, acido omogentisinico (Velluz[1]), e in primo luogo la solfanilamide (*prontosil album*), che nell'organismo viene parzialmente ossidata ad un derivato dell'idrossilamina (James[2]) che con il suo più prossimo prodotto di ossidazione forma un puro sistema di ossido-riduzione.



Velluz[1], come anche Stinn, Main e Mellon[3] hanno trovato che tutte queste sostanze, compresa la solfanilamide, sono capaci di neutralizzare le tossine solo in presenza di O_2, cioè solo quando si può sviluppare con la formazione di una piccola quantità dello stato ossidato un potenziale di ossido-riduzione ben definito (negativo). La superiorità della solfanilamide sugli altri riducenti ed il suo grande campo d'azione chemioterapico sono evidentemente dovute solo al fatto che essa possiede in maniera elettiva la capacità di inattivare il fermento catalasi e, quindi, un sistema di ossido-riduzione, con potenziale fortemente positivo e determinare in tal modo nell'ambiente cellulare infetto un aumento considerevole di H_2O_2 dannoso per i microorganismi ed il loro ricambio (Locke[4] e collaboratori). Dalle misure di potenziale eseguite su colture di pneumococchi contenenti solfanilamide, è risultato infatti che l'efficacia terapeutica della solfanilamide (misurata in base all'inibizione dello sviluppo) sta in stretto legame con il potenziale di ossido-riduzione e viene inibita dai sistemi fortemente positivi (catalasi) o fortemente negativi (Fox e Warren[1]). È possibile che per rendere efficace la solfanilamide è necessario che questa sia combinata alle proteine (Domagk[2]): questo confermerebbe l'ipotesi di Österlin[3] secondo cui i chemioterapici non sono altro che cofermenti artificiali, cioè sistemi di ossido-riduzione reversibili, che si combinano a determinate sostanze proteiche ed in tal modo le attivano a processi fermentativi specifici. Come dimostrazione del carattere di sistema di ossido-riduzione dei chemioterapici, Österlin[3] e Jancsó[4] considerano il fatto dell'inibizione, il fenomeno cioè che la loro azione curativa viene inibita da altri sistemi di ossido-riduzione (indicatori) di determinato potenziale. L'interferenza si verifica senza la partecipazione dell'organismo in quanto le sostanze coloranti che interferiscono determinano un aumento della respirazione dei germi ed in tal modo compensano l'azione dei chemioterapici sulla respirazione (per esempio della fuadina, del tartaro stibiato, degli ossidi arseniosi) allo stesso modo in cui l'azione tossica, inibente la reazione cellulare dell'acido cianidrico, del CO, e degli acidi arseniosi può essere inibita dagli indicatori di ossido-riduzione (per esempio dal cresilblau o dalla tionina-catalisina, Hanschild[5], Fleischmann[5]) che possono funzionare in sostituzione dei sistemi di ossido-riduzione cellulari (fermenti respiratori e citocromo) che trasportano l'ossigeno e che sono stati intossicati. Sia la capacità di rendere atossico l'HCN, sia l'effetto d'interferenza verso i tripanosomi è limitato agli indicatori con un potenziale completamente determinato, relativamente positivo (tra $-0{,}06$ e $+0{,}07$ V a p_H 7, come, ad esempio il bleu di toluidina, il cresilblau, la tionina), il che mostra che l'efficacia biologica dei chemioterapici e l'effetto tossico dell'HCN, come anche l'azione delle sostanze che migliorano i processi di difesa antitossica e lo stato immunitario, sono legati ad un potenziale chiaramente negativo. Tuttavia i potenziali ottimali dal punto di vista chemioterapico variano leggermente secondo la natura ed il ricambio del parassita contro cui si vuole agire: così Österlin[6] ha trovato che i plasmodi della malaria degli uccelli vengono uccisi anzitutto da sostanze indicatrici di potenziale medio. Questo si comprende ricordando le diversità precedentemente ricordate nel potenziale di ossido-riduzione e nel ricambio dei singoli germi.

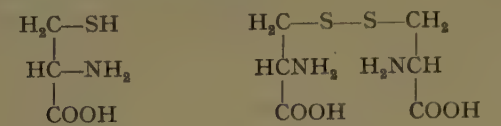
3.° *Chimica bromatologica*

Esposte le applicazioni che, finora, il potenziale di ossido-riduzione ha trovato in batteriologia ed immunologia, passo ad esporre le principali applicazioni

[1] Velluz, C. R. Soc. biol. *131*, 602 (1939).
[2] James, Biochem. J. *34*, 636, 640 (1940).
[3] L. E. Skinn, E. R. Main e Mellon, R. R., Proc. Soc. exp. Biol. a. Med. *40*, 640 (1939).
[4] A. Locke, E. R. Main e R. R. Mellon, J. Immunol. *36*, 183 (1939).
[1] Cit. in J. Kuhnau, Therapie der Gegenwart *82*, 335 (1941).
[2] G. Domagk e C. Hegler, Chemotherapie bakterieller Infektionen, Leipzig 1940.
[3] Österlin, Klin. Wschr., II, *15*, 1719 (1936).
[4] V. Jancsó, Z. Immunitätsfschg. *88*, 275 (1936).
[5] Cit. in J. Kuhnau, Therapie der Gegenwart *82*, 335 (1941).
[6] Österlin, Arch. Schiffs.- u. Tropenhyg. *41*, 720 (1937).

che di esso sono state fatte in altri campi, che pur riguardano, sebbene meno da vicino, l'Igiene, e, cioè, il campo della Chimica bromatologica. Inizierò ricordando i potenziali di ossido-riduzione biochimici. Tra questi menzionerò quelli relativi ai corpi sulfidrilici, allo zucchero ed all'aldeide acetica.

1.° *Corpi sulfidrilici.* La costituzione della cisteina e, rispettivamente, della cistina, è stata chiarita definitivamente da E. FRIEDMANN[1]



Cisteina

Cistina

THUNBERG[2] nel 1920 ha sottolineato l'importanza speciale che ha nel ricambio il sistema cisteina quale trasportatore di ossigeno. Pertanto il sistema cisteina-cistina è stato oggetto di una serie di ricerche di molti sperimentatori. Come il glutatione, anche la cisteina, come è mostrato dalle formole riportate, appartiene al gruppo dei corpi sulfidrilici molto importanti dal punto di vista biochimico. La prima misura potenziometrica di tali sistemi si deve a DIXON e QUASTEL[3] ma si sono avuti dubbi se in questi sistemi si tratta veramente di sistemi di ossido-riduzione tipicamente reversibili. Con gli elettrodi di platino non è riuscito di ottenere valori del potenziale fissi e riproducibili, e nemmeno con l'aiuto di un elettrodo di oro. Questo potenziale è stato dipendente sia dal valore del p_H, sia dalla concentrazione del grado di riduzione, ma non da quella del grado di ossidazione. La ossidazione decorre regolarmente a valori di p_H favorevoli, ma solo con grande consumo di energia è possibile invertire il senso della reazione. MICHAELIS e FLEXNER[4] hanno messo in dubbio la riproducibilità dei potenziali con gli elettrodi di oro e MICHAELIS ritiene possibile che nel sistema di ossido-riduzione della cisteina non rientra la cistina stessa ma un prodotto intermedio molto instabile. Le questioni connesse con il sistema cisteina sono ancora lontane dalla soluzione, anzi con i lavori sui complessi metallici dei composti sulfidrilici, si sono avute ulteriori complicazioni. Particolare importanza hanno i lavori di QUASTEL[5], BARRON, FLEXNER e MICHAELIS[6], KENDALL e NORD[7], KENDALL e HOLST[8], CANNAN e KNIGHT[9], BORSOOK, ELLIS e HUFFMANN[10] e molti altri sperimentatori.

Per il glutatione che potè essere isolato per la prima volta allo stato puro da HOPKINS[1] valgono le stesse relazioni.

2.° *Zucchero.* Gli zuccheri riducenti per alcuni aspetti si comportano come i corpi sulfidrilici; precisamente essi sono anche in grado di determinare agli elettrodi indifferenti un potenziale fortemente negativo che raggiunge un valore approssimativamente stabile solo dopo lungo tempo, spesso dopo giorni o, in alcuni casi, addirittura dopo settimane. Mentre, però, nella cisteina la velocità con cui viene raggiunto il valore limite, a tutti i valori di p_H, è bassa, negli zuccheri riducenti questa velocità dipende molto dal p_H. Esiste indubbiamente un legame con la forza riducente chimica degli zuccheri. In ambiente alcalino lo zucchero riducente è un riducente molto energico ed all'elettrodo inattaccabile determina un potenziale fortemente negativo, ma difficilmente riproducibile. La concentrazione dello zucchero non esercita una grande influenza sul valore limite del potenziale raggiunto. La velocità con cui si stabilisce il potenziale aumenta con l'aumento della temperatura.

Dopo i primi dati di GOARD e RIDEAL[2] e di PREISLER[3] i lavori principali, che sono stati eseguiti con particolare riguardo al glucosio, si debbono a WURMSER[4], che con i suoi collaboratori ha sviluppato una tecnica che gli ha reso possibile di lavorare anche per lungo tempo in completa assenza di O_2 e di qualunque processo di diffusione. Secondo WURMSER, i resultati da lui ottenuti sperimentalmente si debbono spiegare con il fatto che in soluzione acquosa lo zucchero in sè inattivo si trasforma in una forma attiva; questa trasformazione tautomera è reversibile e porta ad un equilibrio. A temperatura più elevata e con reazione alcalina, la reazione di trasformazione ha un decorso più rapido. Una tale trasformazione fu invero già ammessa precedentemente[5], ma spiegata e basata diversamente. WURMSER ha potuto mostrare che il bleu di metilene, viene ridotto solo molto lentamente da una soluzione di zucchero fresca ad una reazione approssimativamente neutra, a freddo. Dopo più lunga conservazione in assenza di aria, o dopo un più

[1] E. FRIEDMANN, Hofmeister Beitr. *3*, 1 (1902).
[2] T. THUNBERG, Skand. Arch. Physiol. *40*, 1 (1920).
[3] M. DIXON e J. H. QUASTEL, J. chem. Soc., London *123/121*, 2943 (1923). — M. DIXON, Proc. Roy. Soc., London *101*, 57 (1927).
[4] L. MICHAELIS e L. B. FLEXNER, J. biol. Chem. *79*, 689 (1928).
[5] J. H. QUASTEL, Biochem. J. *22*, 683 (1928).
[6] E. E. G. BARRON, L. B. FLEXNER e L. MICHAELIS, J. biol. Chem. *81*, 743 (1929).
[7] E. C. KENDALL e F. F. NORD, ib. *69*, 295 (1926).
[8] E. C. KENDALL e J. E. HOLST, ib. *91*, 435 (1931).
[9] R. K. CANNAN e B. C. J. G. KNIGHT, Biochem. J. *21*, 1384 (1927).
[10] H. BORSOOK, E. L. ELLIS e H. M. HUFFMANN, J. biol. Chem. *117*, 281 (1937).

[1] F. G. HOPKINS, Nature 445 (1929); J. biol. Chem. *84*, 269 (1929).
[2] A. K. GOARD e E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc., London, *105*, 135 (1924).
[3] P. W. I. PREISLER, J. biol. Chem. *74*, (1927).
[4] R. WURMSER, C. R. Paris *185*, 1038 (1927). — R. WURMSER e J. GEMOSO, J. Chim. physique *25*, 641 (1928); *26*, 424, 447 (1929); id., C. R. Paris *188*, 1186 (1929). — S. A. SCHON e R. WURMSER, ib. *186*, 367 (1928). — E. AUBEL, L. GENEVOIS e R. WURMSER, ib. *184*, 407 (1927).
[5] E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. *47*, 1980 (1914). — W. N. HAWORTH, Nature *116*, 430 (1925). — W. N. HAWORTH e E. L. HIRST, J. chem. Soc., London, 1858 (1926); 1040 (1927). — H. H. SCHLUBACH e G. RAUCHALLES, Ber. Dtsch. chem. Ges. *58*, 1842 (1925). — C. NEUBERG e M. KOBEL, Z. angew. Chem. *38*, 761 (1925). — F. GOOS, H. H. SCHLUBACH e G. A. SCHRÖTER, Z. physiol. Chem. *186*, 148 (1930). — P. A. LEVÈNE, Science *66*, 560 (1927). — B. BLEYER e H. SCHMIDT, Biochem. Z. *141*, 278 (1923). — B. BLEYER e A. SCHLÖMER, ib. *306*, 155 (1940).

forte riscaldamento questa riduzione diviene rapida, ed a questo corrisponde un più rapido raggiungimento del potenziale finale. In queste condizioni, la determinazione del potenziale normale della modificazione attiva e del suo prodotto di ossidazione naturalmente non è una cosa semplice, però Wurmser sostiene il suo metodo con la seguente tabella, da cui si dovrebbe concludere che il potenziale normale oscilla tra $-0{,}16$ V e $-0{,}26$, il che è in accordo con i resultati ottenuti per altre vie.

Sostanza colorante	Potenziale normale in V	Riduzione con lo zucchero
Tionina	$+0{,}045$	Zucchero ridotto a 20° C in poche ore
Bleu di metilene	$-0{,}005$	
Indigotetrasolfonato	$-0{,}070$	
Indigodisolfonato	$-0{,}150$	
Bleu di toluidina	$-0{,}005$	
Azzurro Nilo	$-0{,}165$	
Fenosafranina	$-0{,}260$	Zucchero non ridotto a 20° C dopo 3 mesi.
Verde Janus	$-0{,}290$	
Rosso neutro	$-0{,}370$	

3.° *Acetaldeide.* Anche qui si ha la dipendenza dal p_H, che è stata osservata con lo zucchero: a determinato p_H si possono determinare potenziali limiti in qualche modo riproducibili. Sembra però dubbio se nei potenziali di ossido-riduzione così determinati si tratti di segni di equilibri, poichè con l'aggiunta di catalizzatori variano nuovamente i potenziali ed anche la velocità con cui si stabiliscono questi potenziali è maggiore. Come catalizzatore Rapkine[1] ha usato la deidrasi del latte. Sembra che nell'ossidazione si producono prodotti primari che vanno soggetti ad una trasformazione irreversibile molto rapida.

4.° *Enzimi.* L'esempio dell'aldeide acetica già mostra come gli enzimi siano connessi col meccanismo della reazione. Se corpi come lo zucchero avessero potenziali di ossido-riduzione facilmente riproducibili e stessero in un legame facilmente reversibile con un prodotto di ossidazione quale la CO_2, si renderebbe incerta l'utilizzazione dell'energia immagazzinata nello zucchero da parte dell'organismo animale e, con ciò, l'intera vita animale. Poichè, però, lo zucchero è relativamente insensibile verso l'ossigeno, occorrono gli enzimi per renderlo attaccabile. Il complicato processo di fermentazione dello zucchero, che, malgrado molti lavori, non è ancora conosciuto in tutte le particolarità, viene sempre ulteriormente scisso in una molteplicità di singole reazioni, le quali per lo più hanno carattere ossidativo o riduttivo[2]. Le determinazioni dei potenziali di ossido-riduzione anche in questo campo potranno portare qualche contributo alla indagine di tali singole reazioni.

[1] L. Rapkine, J. Chim. physique *27*, 202 (1930).
[2] J. Tikka, Biochem. Z. 279, 285 (1935).

Come esempio ricorderò il sistema acido piruvico-acido lattico. Wurmser e Mayer[1] naturalmente in presenza di un enzima e, precisamente, di un autolisato di bacillo coli ed in presenza di cresilvioletto, a 37° C, hanno determinato un potenziale di $+0{,}252 \div 0{,}002$ V, valore che successivamente fu trovato e, quindi, confermato anche in presenza di altri fermenti da Szent-Györgyi[2] come anche da Barron ed Hasting[3].

Il potenziale di ossido-riduzione del sistema etanolo-acetaldeide è stato determinato per via elettrometrica diretta in presenza di una alcooldeidrasi da Lehmann[4].

Nel sistema isopropanolo-acetone egualmente Wurmser e Filitti-Wurmser[5] hanno adoperato una deidrasi alcoolica; come sostanza elettroattiva ha servito la fenosafranina.

Analogamente sono stati studiati i sistemi acido succinico-acido maleico[6], acido glicerinfosforico-acido piruvico[7] ed ancora una serie di altri sistemi in cui erano sempre presenti enzimi come catalizzatori.

I riducenti come i cianuri, l'H_2S, ecc., possono in alcuni casi attivare gli enzimi. La papaina, ad esempio, può essere attivata dal cianuro[8] e lo stesso vale generalmente per molte altre proteinasi vegetali[9] ed animali[10]. Anche la cisteina ed il glutatione, in analogia al KCN ed all'H_2S, possono attivare sia la papaina che la catepsina[11].

D'altro lato gli ossidanti possono diminuire la capacità di azione degli enzimi, possono inattivarli completamente o distruggerli in maniera irreversibile. Tali azioni sui fermenti proteolitici sono note da parecchio tempo[12]. Precisamente sono state studiate anche per la papaina, la cui inattivazione si può anche avere con l'H_2O_2, il chinone, l'iodio[13], ecc. Il cromato di potassio[14] il ferricianuro di potassio[15], il perbromato, il periodato, il persolfato, il perborato[16], ecc., appartengono egualmente agli ossidanti, con il cui aiuto si possono escludere in tutto od in parte, in maniera reversibile od irreversibile, le azioni enzimatiche.

In alcuni casi, però, indubbiamente, non sempre, può avvenire una riattivazione degli enzimi, che erano stati inattivati dagli ossidanti. Essa può raggiungersi

[1] R. Wurmser e N. Mayer, J. Chim. physique *30*, 249 (1933).
[2] A. Szent-Györgyi, Hoppe-Seylers Z. *217*, 51 (1933).
[3] E. S. Barron e A. B. Hasting, J. biol. Chem. *100*, 155 (1933).
[4] I. Lehmann, Biochem. Z. *274*, 321 (1934).
[5] R. Wurmser e S. Filitti-Wurmser, J. Chim. physique *33*, 577 (1936).
[6] K. Laki, Hoppe-Seylers Z. *236*, 31 (1935).
[7] Goda Tokusuke, Biochem. Z. *297*, 347 (1938).
[8] S. H. Vines, Ann. Bot. *16*, 1 (1902).
[9] R. Willstätter e W. Grassmann, Hoppe-Seylers Z. *138*, 184 (1924); *151*, 286 (1925); *152*, 164 (1926).
[10] W. Grassmann, H. e V. Dyckerhoff e O. Schönebeck, ib. *186*, 183 (1929).
[11] E. Waldschmidt-Leitz, Naturwiss. *18*, 644 (1930).
[12] E. Laqueur, Hoppe-Seylers Z. *79*, 82 (1912).
[13] Th. Bersin e W. Logemann, ib. *220*, 209 (1933).
[14] A. Schlömer, Milchw. Fschg. *17*, 326 (1936).
[15] E. Maschmann e E. Helmert, ib. *231*, 51 (1934). — L. Hellermann e M. E. Perkins, J. biol. Chem. *107*, 241 (1934).
[16] H. Jørgensen, Biochem. Z. *280*, 1 (1935).

in alcuni casi con l'aggiunta di glutatione, H_2S e solfuri[1]. Naturalmente si è cercato di comprendere l'inattivazione anche potenziometricamente. Non può sorprendere che i potenziali di inattivazione che sono naturalmente alti, dipendono dal p_H[2]. Fino ad oggi le idee sull'effettivo legame tra ossidazione ed inattivazione non hanno trovato la loro forma definitiva. Secondo Hellermann, Perkins e Clark[3], l'azione degli ossidanti sulla papaina ed altri enzimi è dovuta all'ossidazione dei gruppi sulfidrilici negli enzimi. Nella riattivazione si debbono riformare i gruppi sulfidrilici. Gli enzimi debbono essere attivi nella forma ridotta (Enz — SH) e divenire inattivi nell'ossidazione (Enz—S—S—Enz). A questo si oppone il fatto che una volta trasformatasi la cisteina ossidata in cistina, solo con molta difficoltà può essere ridotta nuovamente in cisteina. Schlömer e Bleyer[4] ritengono che l'inattivazione dell'amilasi lattica sia dovuta alla coagulazione del trasportatore dell'enzima.

Precisamente come per l'efficacia enzimatica esiste una temperatura ottimale ed una concentrazione idrogenionica ottimale, anche per ogni enzima esiste un potenziale di ossido-riduzione ottimale e rispettivamente un valore di r_H, o, almeno, un campo di r_H ottimale.

Nelle cellule viventi i potenziali di ossido-riduzione sono diversi; naturalmente le differenze sono massime secondo le condizioni di vita che interessano in questo senso. Questi potenziali di ossido-riduzione vengono misurati con l'aiuto del metodo della microiniezione, introducendo, cioè, nella cellula vivente soluzioni di indicatori di ossido-riduzione. Questo metodo è stato adoperato anzitutto da J. e D. M. Needham[5] e, successivamente, da Brooks-Moldenhauer[6] per la determinazione dell'r_H nella cellula vivente, successivamente le ricerche furono proseguite da Rapkine e Wurmser[7], da Aubel e Levy[8], come anche da Cohen, Chambers e Reznikoff[9], che hanno tratto profitto dai rapporti — rappresentati nella fig. 1 — tra potenziale di ossido-riduzione, r_H ed il campo di viraggio di diversi indicatori di ossido-riduzione.

Anche se i resultati dei diversi autori non concordano completamente (il che sicuramente è da riportare, in parte, al fatto che sono stati adoperati oggetti di esperimento di diversa natura), è, però, completamente giustificata la conclusione che nelle cellule che vivono in anaerobiosi[1], il potenziale di ossido-riduzione è in generale molto più negativo che in quelle che vivono

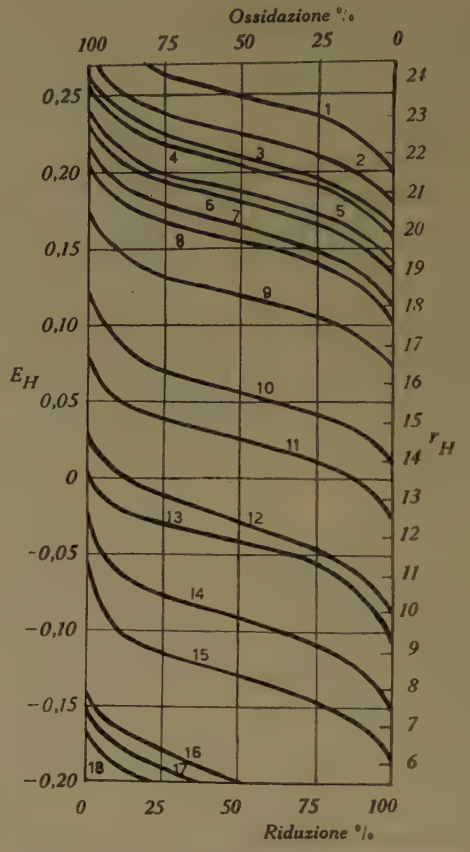


Fig. 1. Potenziali di diversi indicatori di ossido-riduzione a $p_H = 7{,}0$. (Di J. Needham e D. M. Needham da «Protoplasma» secondo T. Thunberg, Handbuch der Biochemie, p. 236, Jena 1930.)

1 m-bromofenolo indo, 2,6-dibromofenolo; *2* o-bromofenolo indo, 2,6-dibromofenolo; *3* m-cresolo indo, 2,6-dibromofenolo; *4* indofenolo, 2,6-dibromofenolo; *5* ortocresolo indo, 2,6-dibromofenolo; *6* o-cresolo, indofenolo; *7* guaiacol indo, 2,6-dibromofenolo; *8* timol indo, 2,6-dibromofenolo; *9* 1-naftol, 2-solfonato-indo-ortocresolo; *10* violetto di Lauth; *11* bleu di metilene; *12* ermidina; *13* indigotetrasolfonato; *14* indigotrisolfonato; *15* indigodisolfonato; *16* verde Janus; *17* rosso neutro; *18* echinocromo.

in aerobiosi, il che non può sorprendere, poichè è da attendersi che in presenza di O_2 il potenziale di ossido-riduzione e l'r_H sono più elevati che in assenza di aria.

Anche per quanto riguarda la relazione tra accrescimento cellulare e potenziale di ossido-riduzione del mezzo esistono già alcuni lavori ai quali si è già accennato precedentemente. Secondo Quastel e Stephenson[2], per esempio, il *Bacterium sporogenes* si moltiplica solo quando è raggiunto un certo potenziale di ossido-riduzione. Nel bacillo coli, al contrario, l'accrescimento, in certi limiti, è indipendente. Determinati ceppi di pneumococchi, streptococchi e stafilococchi

[1] Th. Bersin e W. Logemann, Hoppe-Seylers Z. *220*, 209 (1933).
[2] P. Reiss, C. R. Soc. biol. *120*, 908 (1935); *128*, 1197 (1938).
[3] L. M. Hellermann, M. E. Perkins e W. M. Clark, Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A., *19*, 855 (1933).
[4] A. Schlömer, E. Schlömer e B. Bleyer, Milchw. Fschg.? *20*, 59 (1939).
[5] I. Needham, Protoplasma *1*, 255 (1926); Proc. Roy. Soc., London, *98*, 259 (1924); *99*, 175 (1925); Soc. Biol. *93*, 503 (1924); *94*, 833 (1925); cfr. anche: L. I. Gillepsie, Soil Science *9*, 199 (1920).
[6] M. Brooks-Moldenhauer, Amer. J. Phys. *76*, 360 (1926).
[7] L. Rapkine e R. Wurmser, Soc. biol. *94*, 989, 1347 (1926); *95*, 604 (1926). — R. Wurmser, ib. *95*, 1237 (1926); Biol. Rev. *7*, 350 (1932). — L. Rapkine, Soc. biol. *96*, 1280 (1927). — L. Rapkine e R. Wurmser, Proc. Roy. Soc., B, London, *102*, 128 (1927).
[8] E. Aubel e R. Levy, C. R. Soc. biol. *101*, 756 (1929); *104*, 862 (1930).
[9] B. Cohen, R. Chambers e P. Reznikoff, J. gen. Phys. *11*, 585 (1928).

[1] Cfr. anche W. Seitz, Z. Vitaminfschg. *9*, 32 (1939).
[2] J. H. Quastel e M. Stephenson, Biochem. J. *20*, 1125 (1926).

debbono potersi coltivare solo quando il terreno nutritivo possiede un potenziale di ossido-riduzione sufficientemente negativo[1].

5.° *Processi fermentativi.* Sebbene sia grande la prospettiva di pervenire ad utili e buoni resultati, nel campo della chimica bromatologica, sia nel senso stretto, come nel senso lato della parola, anche in relazione alla grande estensione di questo campo, esistono relativamente solo pochi lavori importanti. I problemi dell'ossido-riduzione, come s'incontrano nella respirazione cellulare[2], in tutte le specie di fermentazioni[3] toccano sempre importanti questioni di chimica bromatologica. Si tratta di problemi che in molti casi sono stati risolti o debbono ancora essere risolti in stretta collaborazione con la batteriologia e quindi anche con l'enzimologia.

6.° *Fermentazione alcoolica*[4]. Non è qui il luogo di addentrarci nella successione delle fasi[5] e delle molte questioni che sono connesse a queste. È già noto che le due forme di scissione desmolitica decorrono l'una accanto all'altra già nei semi in germoglio e che l'ossidazione e la riduzione sono all'ingrosso i processi che dominano anche la fermentazione.

Una serie dei lavori finora pubblicati si occupa della possibilità di utilizzare i potenziali di ossido-riduzione per seguire i processi fermentativi nella fabbricazione della birra e del vino. Col loro lavoro gli enzimi producono fermentazioni che si traducono in ossidazioni e riduzioni, dunque un dato r_H per un p_H ed una temperatura fissata. Per quanto riguarda la birra, in tutte le fasi della sua fabbricazione la variazione dell'r_H è strettamente collegata con i singoli processi. Dai lavori di de Clerck[6], Segard[7] e Flamand[8] in Francia, di van Laer[9] e Mendlik[10] in Olanda, che sono stati i primi ad applicare questi fatti all'industria della birra, risulta che l'aumento dell'r_H favorisce la fermentazione, poichè per lo sviluppo del lievito occorre precisamente l'ossigeno, anche qui indubbiamente esiste un valore ottimale dell'r_H, o, almeno, per l'accrescimento del lievito è necessario un valore minimo dell'r_H. Quando la birra è pronta è preferibile un potenziale di ossido-riduzione il più possibile basso, in modo che la fermentazione si arresti e la birra si possa conservare. Tali valori dell'r_H, nella birra ben conservabile si aggirano intorno a 10 e possono ottenersi con l'esclusione dell'aria. Inoltre, è stato osservato che il *sapore di luce* della birra, che appare con forte illuminazione, è in rapporto con una diminuzione troppo forte dell'r_H. Anche l'intorbidamento cui va talvolta soggetta la birra può essere messo in rapporto con bassi valori di r_H[1]. L'r_H è egualmente importante per il controllo della pastorizzazione della birra. È stato osservato infatti che il *sapore di cotto* dopo la pastorizzazione è meno accentuato nelle birre chiuse subito dopo la scomparsa della schiuma per diminuire l'aerazione che nelle birre chiuse senza precauzione o aerate prima della chiusura. Al contrario, il sapore di cotto è molto diminuito con l'aggiunta di idrosolfito (che, d'altra parte, dà per sè stesso un altro sapore sgradevole). Il sapore di cotto ed il velo che appaiono dopo la pastorizzazione si debbono quindi riportare a fenomeni di ossido-riduzione e, precisamente, ad un alto valore dell'r_H. Pertanto, è stato proposto di sottoporre alla pastorizzazione solo birre il cui r_H non sia superiore a 10[2].

Nelle bevande a base di malto, lo stato di ossidazione, che ha grande importanza per il sapore e la conservabilità, può essere determinato con l'aiuto del 2,6-diclorofenoloindofenolo[3].

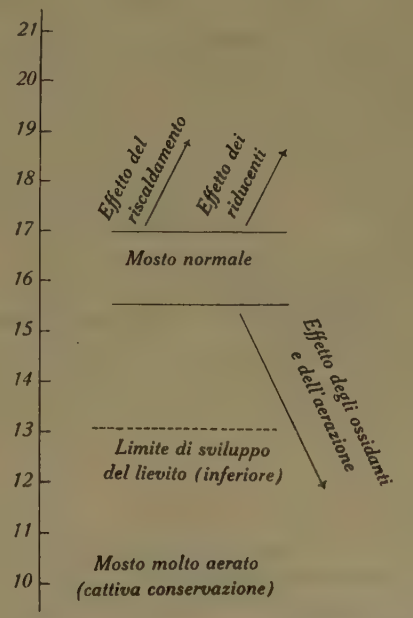


Fig. 2. Rappresentazione schematica dell'importanza dell'r_H nei mosti (sulle ordinate i valori dell'r_H al p_H 4 a 5).

Nel vino, Geloso[4] ha stabilito legami tra l'età (invecchiamento) ed il potenziale di ossido-riduzione. Molte proprietà del vino e le condizioni del suo sviluppo stanno in rapporto con il suo stato di ossidazione. Come tutti i microorganismi, anche le feccie vinose

[1] R. Dubos, J. exp. Med. *49*, 559 (1929).
[2] Cfr. W. Franke in Hdb. der Enzymologie, Leipzig 1924.
[3] Cfr. il Capitolo sulla fermentazione alcoolica.
[4] Cfr. F. F. Nord in Hdb. der Enzymologie, Leipzig 1924.
[5] Cfr. I. Tikka, Biochem. Z. *279*, 264 (1935). — I. K. Parnas, Enzymologia *5*, 172 (1938).
[6] J. de Clerck, Bull. Assoc. Anciens Etudiants Ecole supér. Brass., Univ. Louvain, *34*, 55 (1934); C. II, 1384 (1934).
[7] J. Segard, Bull. Assoc. Anciens Elèves Inst. supér. Ferment., Gand, *36*, 243 (1935); C. I, 1529 (1936).
[8] A. Flamand, Petit J. Brasseur *46*, 149 (1938).
[9] M. van Laer, Bull. Assoc. Anciens Elèves Inst. supér. Ferment., Gand, *36*, 5 (1935).
[10] F. Mendlik, Wschr. Brauerei *52*, 417 (1935).

[1] A. Stadnik, Der Böhmische Bierbrauer *62*, 123 (1935).
[2] J. Segard, Bull. Assoc. Anciens Elèves Inst. supér. Ferment., Gand, *36*, 243 (1935); C. I, 1529 (1936).
[3] P. P. Gray e I. Stone, J. Inst. Brewing *45*, 243, 443 (1939). — P. P. Gray, I. Stone e H. Rothschild, Commun. Sci. Practice Brewing, M. *7*, 49 (1939).
[4] J. Geloso, Ann. Brass. et Dist. *29*, 177, 193, 257, 273 (1930/31).

stanno in un forte rapporto di dipendenza con il potenziale di ossido-riduzione: precisamente il valore dell'r_H ha una forte influenza sulle azioni enzimatiche nel vino[1]. Nei vini fini, che sono già imbottigliati, lo sviluppo del *bouquet*, del loro aroma caratteristico, è in netta dipendenza dal potenziale di ossido-riduzione. Il valore dell'r_H generalmente deve essere abbassato a causa dell'attività biologica dei germi nel vino[2].

La fermentazione conduce ad equilibri determinati, oggi non ancora noti in tutta la loro estensione. Il potenziale di ossido-riduzione sta in stretto legame anche con il contenuto alcoolico. Il valore dell'r_H di un vino normale, conservato a contatto con l'aria, oscilla tra 18 e 21. Quando il vino, però, viene lasciato in grandi quantità in recipienti in cui l'entrata dell'ossigeno è notevolmente ridotta anche il valore dell'r_H è più basso. Il minimo valore osservato è di circa 10 ma esso si stabilisce solo lentamente, quando il vino viene conservato più lungo tempo in completa assenza di aria, il che coincide con i dati di Ribereau-Gayon[2].

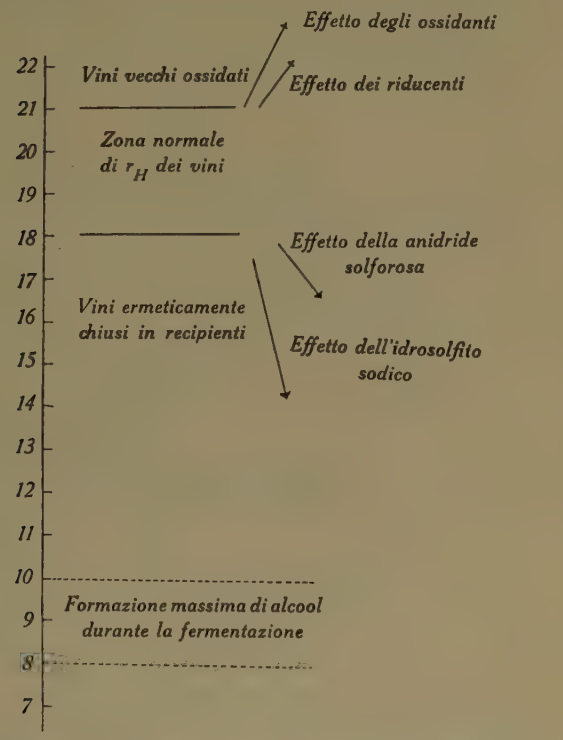


Fig. 3. Schema dei valori di r_H dei vini (sulle ordinate) (al loro p_H normale 3 a 6).

Dopo quanto è stato detto, si comprende facilmente come la determinazione dell'r_H possa trovare vantaggiosa applicazione anche nell'industria dello zucchero[3]. Lo stesso vale particolarmente anche per i rami dell'industria che si occupano di fermentazioni ossidative, come la fabbricazione dell'aceto, la produzione di acido lattico e tutti quei rami che lavorano con l'acido lattico come conservativo, come la fabbricazione dei cavoli acidi, la conservazione dei foraggi, ecc.

7.° *Latte; reazione di* Schardinger. Una delle più antiche applicazioni della misura dell'r_H è la nota reazione di Schardinger per distinguere il latte crudo da quello cotto. Se si uniscono formaldeide e bleu di metilene, si riconosce che entrambi restano in soluzione l'uno accanto all'altro senza entrare in reazione tra loro. Se si aggiunge però latte fresco non bollito, l'aldeide viene ossidata ed il bleu di metilene viene ridotto. Poichè la reazione non si produce con il latte cotto, questa notevole proprietà del latte crudo è stata riportata ad un enzima. Dixon[1] e Thurley[2] sono riusciti ad isolare l'enzima in una forma molto pura ed a studiarlo ulteriormente. Anche Wieland ed i suoi collaboratori[3], come anche diversi altri autori[4] hanno contribuito in maniera speciale a chiarire la natura dell'enzima di Schardinger, a cui si sono riportate anzitutto anche le proprietà aldeidomutasiche. Clark ha seguito con determinazioni di potenziale eseguite ad un elettrodo inattaccabile la reazione di Schardinger. Al latte crudo veniva aggiunto bleu di metilene con formaldeide e si determinava l'andamento del potenziale ad un elettrodo di oro e la variazione di colore del bleu di metilene.

Dalla fig. 4 si vede chiaramente il resultato delle ricerche. La curva superiore che decorre quasi orizzontalmente si riferisce ad una ricerca di controllo eseguita con latte cotto. Analogamente al bleu di metilene che con il latte cotto non presenta alcuna decolorazione, non si ha alcuna variazione del potenziale. Le altre tre curve mostrano l'andamento del potenziale a tre diversi valori di p_H. I cunei neri disegnati indicano simbolicamente lo stato di colorazione del bleu di metilene per il corrispondente p_H e potenziale. Il vertice del cuneo praticamente corrisponde alla decolorazione completa, la parte ampia superiore alla colorazione completa. In generale si vede che il potenziale di ossido-riduzione letto agli elettrodi mostra un soddisfacente accordo con quello dedotto dallo stato di colorazione del bleu di metilene. I potenziali si stabiliscono anche in assenza del bleu di metilene. Il potenziale del latte crudo in circa due ore dopo la mungitura scende da $+0{,}3$ V, assintoticamente a $-0{,}2$ V. Kodoma[5] ha creduto che questa variazione di potenziale si dovesse riportare a cause batteriche e che la formaldeide nel latte sterile senza bleu di metilene non determinasse un potenziale determinato. Sebbene questa obiezione

[1] E. Garino-Canina, Ann. Chim. applicata *25*, 209 (1935).
[2] I. Ribereau-Gayon, Ann. Falsif. *32*, 385 (1939).
[3] J. Dutilloy, Bull. Assoc. Chimistes *53*, 851 (1936).

[1] M. Dixon e Lutwak-Mann, Biochem. J. *31*, 1347 (1937). — M. Dixon, Enzymologia *5*, f. 3 (1938); Erg. Enzymfschg. *8*, 217 (1939).
[2] Thurley, cit. in L. Michaelis, Oxidations-reductions.
[3] H. Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. *47*, 2085 (1914). — H. Wieland e B. Rosenfeld, Liebigs Ann. *477*, 32 (1930). — H. Wieland e Mann, ib. *483*, 217 (1930). — H. Wieland e Mitschell, ib. *492*, 156 (1932).
[4] E. A. H. Roberts, Biochem. J. *30*, 2166 (1936). — L. Burniam, Lait *12*, 785 (1932).
[5] K. Kodoma, Biochem. J. *20*, 104 (1926).

non possa essere trascurata, poichè in esperimenti di lunga durata indubbiamente si determina la diminuzione del potenziale di ossido-riduzione per effetto dello sviluppo batterico, essa è stata respinta da CLARK[1]. Se, precisamente, si lavora con un latte già povero il massimo possibile di germi l'azione batterica comincia

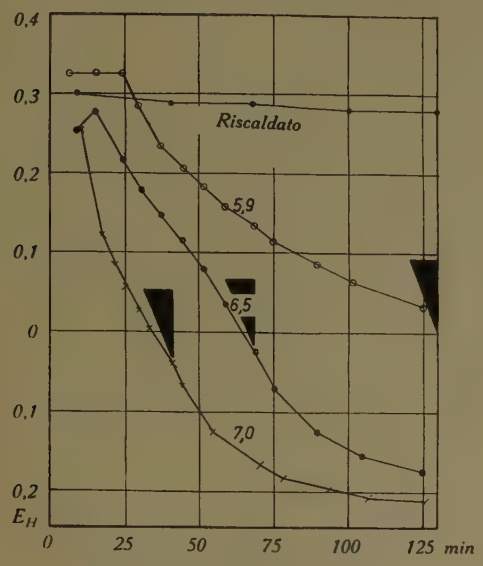


Fig. 4. Reazione di SCHARDINGER.

solo più tardi e, nel tempo, può essere ben separata dalla formazione di potenziale determinata dall'enzima di SCHARDINGER.

Questo enzima, che dopo SCHARDINGER[2], ha richiamato l'interesse di numerosi ricercatori, catalizza non solo il sistema formaldeide-bleu di metilene, ma piuttosto reagisce anche con altre aldeidi e sostanze coloranti. In luogo del bleu di metilene sono stati anche adoperati e proposti: il rosso neutro[3], il verde Janus[4], la resazurina[5] e l'azzurrufina[6]. Poichè le zone di viraggio dei diversi indicatori cadono in diversi punti della scala dell'r_H, i tempi di reazione sono diversi. In ogni caso l'enzima di SCHARDINGER ci offre una possibilità di controllare lo stato del latte. STRYNADKA[7] ha visto la dipendenza dal contenuto del latte in leucociti.

La reazione di SCHARDINGER in certo modo dipende anche dall'azione della luce[8], dalla quantità di grasso e naturalmente anche dalla presenza dello ossigeno dell'aria.

L'enzima, che appartiene alle deidrasi, con un composto attiva l'ossigeno (peridridasi) e con gli altri lo porta alla reazione. Come accettori di idrogeno oltre le sostanze coloranti possono funzionare diverse sostanze, tra le quali anche l'ossigeno e l'H_2O_2. Appartiene quindi alle aerodeidrasi ed al gruppo dei *fermenti gialli*. Secondo le ricerche di SCHWARZ e FISCHER[1], che si basano sui lavori di SCHWARZ[2], come portatore dell'enzima di SCHARDINGER si deve considerare l'involucro proteico delle goccioline di grasso che si può concentrare nel siero del burro. Il preparato fortemente purificato contiene ancora come componente integrante l'albumina. Il complesso enzimatico non si può scindere con la dialisi e l'ultrafiltrazione, ma con gli acidi diluiti si può scindere in albumina (sostanza portatrice) ed una sostanza colorante bruna di composizione ignota.

L'enzima di SCHARDINGER tocca però solo una delle questioni che qui interessano. Indubbiamente nel latte[3] e nei suoi derivati esistono parecchi sistemi di ossido-riduzione, che attendono di essere studiati con questo metodo. La questione della perossidasi, la questione del sapore di ossidazione[4] e diverse altre possono essere studiate sicuramente con successo. A questo campo appartiene forse anche il meccanismo con cui si determina il peggioramento del sapore del latte e dei suoi derivati con contenuto metallico, poichè da una serie di ricerche già conosciamo l'importanza particolare dei complessi metallici per i sistemi di ossido-riduzione[5]. A questi appartengono anzitutto i complessi dei corpi sulfidrilici contenenti ferro, rame o cobalto, la cui importanza è già stata rilevata.

Secondo le osservazioni di MOHR e BAUR[6], i dati relativi al p_H dei derivati acidi del latte, ottenuti con l'elettrodo a chinidrone si debbono utilizzare con speciale riserva, quando questi prodotti sono stati in contatto con determinati metalli. Esiste in ogni modo la possibilità che i potenziali di ossido-riduzione abbiano influenza su questi potenziali.

8.⁰ *Formaggio, grassi.* Poichè nella fabbricazione e nei processi di stagionatura del formaggio[7] e del burro si tratta spesso di processi enzimatici, ci si deve attendere che anche in questo campo si possano ottenere buoni resultati. BRUERE e FOURMONT[8] hanno comunicato una prova della rancidità mediante la prova al perossido con l'aiuto degli indicatori di ossido-riduzione.

[1] W. M. CLARK, B. COHEN e M. X. SULLIVAN, Suppl. Nr. 66 del Publ. Health Reports (1927).
[2] F. SCHARDINGER, Z. Untersuchung Lebensmittel, *5*, 1113 (1902).
[3] P. SOMMERFELD, Pharm. Zentralbl. *53*, Nr. 51 (1912).
[4] CHRISTIANSEN, Molk. Z., Hildesheim, *40*, 1819 (1926).
[5] K. L. PESCH e U. SIMMERT, Milchw. Fschg. *8*, 568 (1929).
[6] K. J. DEMETER e J. FÖRG, Dtsch. Molk. Z., Kempten, 32 (1934).
[7] N. J. STRYNADKA e H. R. THORNTON, J. Dairy Sci. *21*, 561 (1938).
[8] E. MARTINI, Biochem. Z. *260*, 153 (1933).

7 Exper.

[1] G. SCHWARZ e O. FISCHER, Ber. 11. Weltmilchkongr., Berlin, Vol. II, 559 (1937).
[2] G. SCHWARZ, Milchw. Fschg. *7*, 540, 558, 572 (1929).
[3] R. S. TWIGG, J. Soc. chem. Ind. *56*, 129 (1937).
[4] G. R. GREENBANK, J. Dairy Sci. *23*, 391 (1940). — D. H. NELSON e C. D. DAHLE, ib. *23*, 391 (1940). — W. CARLSON BROWN e L. M. THURSTON, ib. *23*, 629 (1940). — A. M. SWANSON e H. H. SOMMER, ib. *23*, 597 (1940).
[5] L. MICHAELIS e E. FRIEDHEIM, J. biol. Chem. *91*, 343 (1931). — L. MICHAELIS e E. S. G. BARRON, ib. *81*, 29 (1929). — E. C. KENDALL e I. E. HOLST, ib. *91*, 435 (1931).
[6] W. MOHR e K. BAUR, Vorratspflege und Lebensmittelfschg. *2*, 337 (1939).
[7] K. J. DEMETER e A. J. JANOSCHEK, Zbl. Bakter., II, *103*, 257 (1941).
[8] P. BRUERE e A. FOURMONT, Ann. Falsif. *25*, 91, 132 (1932).

L'autossidazione, la perossidabilità e la loro diminuzione determinata dagli antiossidanti[1], compresa la spiegazione dell'azione delle sostanze che inibiscono l'ossidazione sono temi la cui trattazione offre prospettive di successo.

9.° *Panificazione.* Nella panificazione, l'impasto risultante dalla farina e dall'acqua, con l'aggiunta di sale da cucina ed in dati casi anche di zucchero, viene reso molle con l'aiuto della CO_2 formatasi mediante gli enzimi del lievito. Nella preparazione della pasta la maggiore importanza spetta alle desmolasi di diversa natura, accanto alle amilasi ed alle proteasi. La fermentazione della pasta dipende: dalla quantità di zucchero fermentabile, che in piccola parte è già presente nella farina, ma che, in maggiore quantità, viene formato solo dall'amilasi; dalle sostanze nutritive del lievito; dalla quantità e dall'attività enzimatica del lievito; dalla temperatura; dal valore del p_H e da diversi fattori. Se ora già il potenziale di ossido-riduzione della farina stessa è un po' diverso[2] e a questo si aggiungono ancora i processi fermentativi accennati, si comprende facilmente che le variazioni dell'r_H nel corso della fermentazione della pasta hanno una speciale importanza per il prodotto finale. Secondo van Laer[3], il valore del potenziale di ossido-riduzione delle farine che all'inizio è ad un r_H di 18—19, con la fermentazione scende fino a 15, ma può diminuire ulteriormente (fig. 5). Carbonelle[4] ha studiato l'influenza del glutatione contenuto nello estratto di lievito sulle proprietà fisiche della pasta. I lieviti di cereali sono più ricchi in glutatione dei lieviti di melassa e pertanto determinano un maggiore rammollimento della pasta. Con l'aggiunta di iodato si possono diminuire maggiormente i fenomeni di fluidificazione. In opposizione a Jørgensen[5], Carbonelle ammette che non si tratta solo di una attivazione degli enzimi proteolitici, ma della influenza delle variazioni del potenziale di ossido-riduzione.

10.° *Frutta, legumi.* Nelle frutta e nei legumi potrebbero aversi rapporti tra il potenziale di ossido-riduzione e le condizioni di conservazione. I potenziali di ossido-riduzione della poltiglia di patate ad esempio, secondo Friedrichs[6], sono soggetti alle influenze della provenienza, della temperatura di conservazione e della stagione.

11.° *Determinazione della vitamina C.* Succhi od estratti di parti di vegetali freschi posseggono talvolta un potere riducente abbastanza forte che può essere determinato con l'aiuto degli indicatori di ossido-riduzione, ma non con tutti, per esempio, non con il bleu di metilene, come ha osservato[1] Tillmans[2]. Poichè si è visto che un altro indicatore di ossido-riduzione, e, precisamente il 2,6-diclorofenoloindofenolo si faceva scolorare facilmente Tillmans ha proposto di adoperare la sostanza non come indicatore ma come ossidante. In tale modo si è avuto un metodo per la determinazione della vitamina C, poichè nelle sostanze

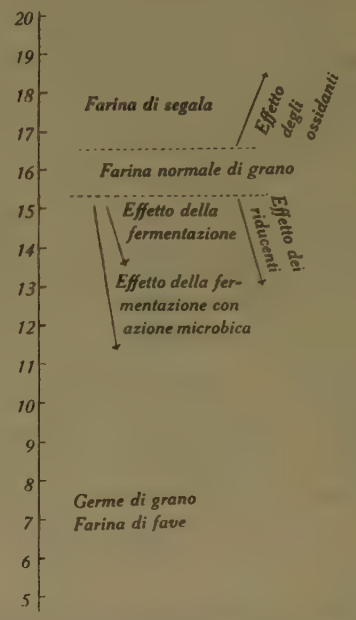


Fig. 5. Rappresentazione schematica dell'r_H dei grani e delle farine (valori sulle ordinate; $p_H = 6{,}2$).

che determinano il potere riducente si tratta principalmente dell'acido *l*-ascorbico. Il metodo di Tillmans per la determinazione dell'acido ascorbico, che successivamente è stato esattamente formulato e migliorato da Strohecker e Vaubel[3], può, quindi, in certo modo essere ascritto tra le applicazioni del potenziale di ossido-riduzione, metodo che è stato sempre più integrato[4] e la cui esattezza è stata confermata anche recentemente dalla concordanza con i resultati ottenuti con altri metodi[5].

III. *Considerazioni finali*

Riassumendo i resultati ricordati, bisogna dire che si sta ancora all'inizio. I fatti ora illustrati, che riguardano una serie dei punti di contatto del metodo di determinazione dei potenziali di ossido-riduzione e, rispettivamente dei valori r_H con molti problemi che in-

[1] K. Taufel e J. Kochling, Fette u. Seifen *46*, 554 (1939).
[2] P. Potel e R. Chaminade, C. R. Acad. Sci. *200*, 2215 (1935).
[3] M. van Laer, Congr. chim. Ind., Bruxelles, *15*, I, 455 (1935).
[4] Carbonelle, Ann. Zymol. *4*, 171 (1938).
[5] Jørgensen, C. R. Lab. Carlsberg f. 22 (1938).
[6] G. Friedrichs, Angew. Bot. *21*, 374 (1939).

[1] R. Strohecker e R. Vaubel, Angew. Chem. *49*, 666 (1939).
[2] J. Tillmans, Z. Untersuchung d. Lebensmittel *54*, 33 (1927); *60*, 34 (1930). — J. Tillmans, P. Hirsch e E. Reins, ib. *56*, 272 (1928). — J. Tillmans, P. Hirsch e Jackisch, ib. *63*, 241 (1932). — J. Tillmans, P. Hirsch e H. Dick, ib. *63*, 267 (1932). — J. Tillmans, P. Hirsch e R. Vaubel, ib. *65*, 145 (1933).
[3] Almeno non in tutti i casi, poichè E. Martini e A. Bonsignore, Biochem. Z. *273*, 170 (1934), hanno osservato che con forte illuminazione il bleu di metilene può essere decolorato dall'acido ascorbico.
[4] I. Stone, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. *12*, 415 (1940). — A. C. Honig, Pharm. Weekbl. 504 (1940).
[5] C. Griebel e G. Hess, Z. Untersuchung d. Lebensmittel *78*, 308 (1939); *79*, 168 (1940); *80*, 322 (1940).

teressano la microbiologia e la chimica bromatologica, sono più prospettive di un futuro che un quadro dello stato attuale.

Questa relativa scarsezza di resultati ha forse la sua origine nella esagerata specializzazione che attualmente pesa non solo sulla batteriologia e le scienze mediche, ma anche su tutte le scienze naturali. Il rapido sviluppo delle scienze naturali, principalmente delle biologiche, ha portato con sè, dagli ultimi decenni del secolo scorso, una specializzazione che ha i suoi vantaggi, ma anche i suoi svantaggi. Questi ultimi si manifestano in parte nella riduzione dell'orizzonte scientifico dei ricercatori, che determina una crescente diminuzione di spiriti coordinatori e sintetici e, per conseguenza, i rappresentanti ed i cultori delle scienze divengono semplici tecnici ed in parte ignorano le tecniche delle scienze estranee ed affini. Questo si verifica pur sapendo tutti che l'applicazione di metodi nuovi può essere utile alla risoluzione di problemi per i quali non hanno ancora avuto applicazione. È anche generalmente noto che problemi di fondamentale importanza possono essere chiariti quando vengono studiati ed elaborati sotto diversi punti di vista, *ceteris paribus*, con diversi metodi. Il progresso delle scienze non ci permette di giungere allo stato ideale, al dominio di conoscenze profonde di differenti rami con le sue diverse tecniche per un solo ricercatore. Si ha per questo un'unica possibilità: la collaborazione. I diversi studiosi debbono mettere tutte le loro conoscenze di particolari al fine di risolvere i problemi tuttora aperti. I veri frutti della nuova interpretazione dei fenomeni di ossidazione e riduzione debbono essere visti attraverso i lavori di una felice collaborazione di batteriologi, biochimici e chimico-fisici. Quanto più stretta sarà la collaborazione dei rappresentanti di queste tre scienze, tanto più vicino sarà il giorno nel quale potremo coglierne i frutti.

Summary

After a short reference to the fundamental principles of the oxidation-reduction potential and the meaning of the symbol r_H introduced by Clark, the author proceeds to set out, among the numerous applications which this important notion has found in various scientific fields, those found in Bacteriology and Hygiene.

As regards Bacteriology, the oxidation-reduction potential of the sterile culture media and of various aerobic and anaerobic micro-organisms has been investigated in connection with their growth. The oxidation-reduction potential has proved to be a very good means of classification and identification of the various bacterial strains.

Moreover, although the studies performed are not numerous the said oxidation-reduction potential has also been shown to have a great importance in the determination of the immunisation processes of the organism and in its serological behaviour.

The oxidation-reduction potential, furthermore, has found very large applications in the field of alimentation, from the problem of fermentations, such as the alcoholic fermentation and the bread fermentation, to the distinction between raw and boiled milk by means of Schardinger's reaction.

In the future, the possibilities for application and development of the oxidation-reduction potential appear to be even more considerable.

Zur Einteilung des Ostwaldschen Farbtonkreises

Von P. J. Bouma, Eindhoven[1]

1. *Einleitung*

In den Jahren 1916–1921 hat Wilhelm Ostwald eine «Systematisierung der Körperfarben[2]» vorgeschlagen[3], die den Gegenstand heftiger Diskussionen gebildet hat.

Neben den Gegnern des Ostwaldschen Systems[1] und dessen Verteidigern[2] ist eine dritte Gruppe entstanden[3–6], die sich bemüht, durch Entfernung der unrichtigen Stellen und durch Verschärfung der Definitionen das Ostwaldsche System zu retten und es

[1] Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Nederland.

[2] Diese Bezeichnung geht auf eine Arbeit von v. Kries[4] zurück, die die richtige Bemerkung enthält, daß die Arbeiten von Ostwald eher «eine glückliche Systematisierung der Körperfarben» als eine neue «Farblehre» darstellen.

[3] W. Ostwald, Physik. Z. *17*, 322, 352 (1916); Die Farbenfibel, Leipzig 1916; Z. physik. Chemie *91*, 132 (1916); *92*, 222 (1917); Abh. Sächs. Ges. Wiss. (math. phys. Kl.) *34*, 462 (1917); Der Farbenatlas, Leipzig 1917; Die Farbenlehre, I: Mathematische Farbenlehre, Leipzig 1918; Die Farbenlehre, II: Physikalische Farbenlehre, Leipzig 1919; Der Farbnormenatlas, Leipzig 1920; Physik. Z. *22*, 88, 125 (1921); S.-B. Preuß. Akad. Wiss. (Phys. math. Kl.) *30*, 414 (1937); S.-B. Preuß. Akad. Wiss. (Phys. math. Kl.) *30*, 417 (1937).

[4] J. v. Kries, Z. techn. Physik *5*, 327 (1924).

[1] J. v. Kries, Z. Sinnesphysiol. *50*, 117 (1919); — K.W. F. Kohlrausch, Physik. Z. *21*, 473 (1920); Physik. Z. *22*, 402 (1921); — E. Schrödinger, Physik. Z. *26*, 349 (1925). — A. Schäfer, Physik. Z. *27*, 347 (1926). — A. Schäfer und H. Pege, Physik. Z. *31*, 720 (1930); *32*, 1 (1931). — J. Guild, Nature *129*, 453 (1932).

[2] O. Meissner, Physik. Z. *20*, 83, 210, 344, 443 (1919); *21*, 159, 493 (1920); *22*, 268, 641 (1921). — W. Seitz, Physik. Z. *23*, 297 (1922). — T. Oryng, Physik. Z. *26*, 185 (1925). — K. Schollmeyer, Physik. Z. *28*, 504 (1927). — W. Seitz, Physik. Z. *32*, 122, 383 (1931).

[3] K. Miescher, Z. Sinnesphysiol. *57*, 461 (1925). — R. Luther, Z. techn. Physik. *8*, 540 (1927).

[4] M. Richter, Z. techn. Physik. *12*, 582 (1931).

[5] M. Richter, Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart, S. 110, Dresden 1940.

[6] M. Richter, Licht *11*, 75 (1941); Licht *13*, 12 (1943).

«in den Rahmen der allgemeinen Farbreizmetrik einzufügen[1]».

Für die Begriffe Weiß-, Schwarz-, Farbgehalt und Vollfarbe ist es gelungen, die Ostwaldschen Definitionen durch scharfe Formulierungen zu ersetzen, die eine Transformation der trichromatischen Koordinaten auf Ostwald-Kennzahlen[2] möglich machen. Diese Formulierungen sind auch in das Normalblatt DIN 5033 aufgenommen worden[3].

Etwas schwieriger ist die Aufgabe, auf der Kurve der Vollfarben[4] eine Farbtonskala nach den Ostwaldschen Grundlagen anzubringen, oder, mehr mathematisch ausgedrückt, eine eindeutige Zuordnung zu finden zwischen den Ostwaldschen Farbtonnummern N und den farbtongleichen Wellenlängen λ_f der Vollfarben.

Als Richter einen Versuch zur Lösung dieses Problems publizierte[5], hatte Verfasser das nämliche Problem schon in anderer Weise angegriffen. In der jetzigen Arbeit sollen die beiden Methoden kritisch verglichen werden.

2. *Das Prinzip der inneren Symmetrie*

Die Richtersche Einteilung (auch als «alte Einteilung» bezeichnet) des Vollfarbenkreises in 24 Stufen (Farbtonnummern N) beruht auf den folgenden drei Grundsätzen:

I. Die Differenz der Farbtonnummern zweier Gegenfarben (Kompensationsfarben) soll immer 12 betragen.

II. Die Wellenlängen, die das Vollfarbegebiet eines Farbtons N begrenzen (Sprungstellen[4]) bilden gleichzeitig die farbtongleichen Wellenlängen für die Farbtöne $N-6$ und $N+6$.

III. Bei der additiven Mischung zweier Vollfarben N_1 und N_2 im Verhältnis $p_1:p_2$ [6] entsteht eine Farbe mit Farbtonnummer

$$\frac{p_1N_1+p_2N_2}{p_1+p_2}$$

(Prinzip der inneren Symmetrie nach Ostwald[7]).

Für Liebhaber der Axiomatik bildet das System (I, II, III) ein lehrreiches Beispiel, weil es alle Fehler enthält, die man beim Aufstellen eines Axiomensystems machen kann!

Erstens soll jedes der Axiome in sich widerspruchsfrei sein. Bei genauer Betrachtung zeigen aber sowohl II als III innere Widersprüche.

Zweitens sollen zwei Axiome einander nicht widersprechen. Beschränkt man aber II und III so weit, daß die *inneren* Widersprüche verschwinden, dann bleibt II noch im Widerspruch zu III.

Drittens soll kein Axiom eine Abhängigkeit von anderen Axiomen zeigen. Beschränkt man aber III im obenerwähnten Sinne, dann bleibt immerhin I noch abhängig von III. Die Richtigkeit dieser drei Behauptungen wird in Abschnitt 4 bestätigt werden.

Richter[1] verwendet bei der Herstellung einer Einteilung erst I, dann II und schließlich III. Man kann also nicht sagen, daß die Einteilung auf logisch einwandfreie Weise entstanden ist.

Wie muß man das System (I, II, III) abändern, damit ein «anständiges» System (das heißt ein widerspruchsfreies System, in dem keiner der Grundsätze entbehrlich ist) entsteht?

Zunächst kann man I streichen.

Grundsatz III muß eingeschränkt werden. Die Beschränkung auf $p_1:p_2=1$ genügt noch nicht, um die Widersprüche auszumerzen. Dies erreicht man nur dadurch, auch dem Wert N_1-N_2 eine Beschränkung aufzulegen. Erinnert man sich an den Zweck des Systems, dann sieht man, daß die einfachste Annahme ist: $(N_1-N_2)=2$. Dann vereinfacht sich III zu:

IIIa: Bei additiver Mischung zweier Vollfarben N und $N+2$ im Verhältnis 1:1 ergibt sich eine Farbe mit Farbtonnummer $N+1$ (N ist eine beliebige ganze Zahl).

Wegen des vorher (unter «Zweitens») Gesagten, ist man gezwungen, auch II völlig zu streichen, womit das ganze System (I, II, III) zu der einfachsten Fassung IIIa des Ostwaldschen Prinzips der inneren Symmetrie reduziert ist.

In dem nächsten Abschnitt werden wir zeigen, daß IIIa genügt, um das Problem vollständig eindeutig und widerspruchsfrei zu lösen.

3. *Berechnung der Einteilung mit Grundsatz IIIa*

Um die Vergleichung mit den Richtersche Resultaten zu erleichtern, haben wir unsere ursprüngliche Berechnung wiederholt mit den folgenden unwesentlichen Änderungen:

a) Einteilung in 24 Stufen statt in 100 Stufen.

b) Die Berechnung würde sowohl für die deutsche Normalbeleuchtung E als für die internationale Normalbeleuchtung B durchgeführt.

[1] M. Richter, Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart, S. 110, Dresden 1940.

[2] M. Richter, Z. techn. Physik *12*, 582 (1931).

[3] Das Licht, *12*, 137 (1942). Neuentwurf zum Normalblatt DIN 5033: Farbmessung.

[4] Unter Optimalfarben versteht man Körperfarben, deren Remissionskurven *nur* die Werte 1 und 0 annehmen und höchstens zwei Sprungstellen zeigen. Vollfarben sind Optimalfarben mit zwei Sprungstellen, deren Wellenlängen Kompensationsfarben (Komplementärfarben, Gegenfarben) darstellen. Ist zu einer Wellenlänge λ keine monochromatische Gegenfarbe vorhanden, dann bildet das Spektrumsende die andere Begrenzung. Siehe für die besonderen Eigenschaften dieser zwei Arten Körperfarben Schrödinger[8] und Luther[9].

[5] M. Richter, Licht *13*, 12 (1943).

[6] Man bedenke, daß — bei gegebener Beleuchtung — das Leuchtdichteverhältnis $B_1:B_2$ zweier Vollfarben eindeutig festliegt. Additive Mischung im Verhältnis $p_1:p_2$ bedeutet daher: eine Mischung mit Leuchtdichteverhältnis $p_1B_1:p_2B_2$.

[7] Diese Mischfarbe ist keine Vollfarbe; sie bekommt aber die gleiche Farbtonnummer wie die entsprechende farbtongleiche Vollfarbe (Eindeutigkeit zwischen N und λ_f).

[8] E. Schrödinger, Ann. Physik. *62*, 603 (1920).

[9] R. Luther, Z. techn. Physik *8*, 540 (1927).

[1] M. Richter, Licht *13*, 12 (1943).

c) Der willkürlich zu wählende Anfangspunkt ($N=1$) wurde in Übereinstimmung mit der alten Einteilung gebracht.

Um nun mittels IIIa die Einteilung zu berechnen, wählt man zunächst den ersten Schritt – das heißt das Intervall zwischen den Vollfarben $N=1$ und $N=2$ – auf geeignete Weise. Als erste Annäherung haben wir (für die Berechnung mit Beleuchtung E) hierfür den analogen Wert aus der Richterschen Berechnung genommen (das heißt für $N=1$ und $N=2$ die farbtongleichen Wellenlängen $\lambda_f=573{,}20$ und $\lambda_f=576{,}06$ mμ). Jetzt lassen sich für $N=3,4,5\ldots.$ die Werte λ_1 und λ_2 (Sprungstellen in den Remissionskurven), $\bar{X}\,\bar{Y}\,\bar{Z}$ (Normalreizbeträge der Vollfarben) und λ_f (farbtongleiche Wellenlänge) eindeutig berechnen. Die additive Mischung der ersten und dritten Vollfarbe hat nämlich die Normalreizbeträge $\bar{X}_1+\bar{X}_3$, $\bar{Y}_1+\bar{Y}_3$ und $\bar{Z}_1+\bar{Z}_3$; dann lassen sich durch Probieren die Werte $\bar{X}_3\bar{Y}_3$ und $\bar{Z}_3$ eindeutig derart bestimmen, daß die Mischfarbe den gleichen Farbton erhält wie die zweite Vollfarbe (das heißt 576,06 mμ). Nach einiger Übung gelingt es, im Mittel nach 2–3 vergeblichen Versuchen die Werte so genau festzulegen, daß die farbtongleiche Wellenlänge der Mischfarbe der Vollfarben N und $N+2$ nicht mehr als 0,02 Å von $(\lambda_f)_{N+1}$ abweicht[1].

Hat man in dieser Weise $(\lambda_f)_3$, $(\lambda_f)_4$, ... $(\lambda_f)_{13}$ bestimmt, dann kann man beurteilen, ob der erste Schritt richtig gewählt war. Es soll nämlich Vollfarbe 13 die Gegenfarbe der Vollfarbe 1 darstellen: der erste Schritt ist nur dann richtig, wenn man nach 12 Schritten genau die Gegenfarbe des Anfangspunktes erreicht. Dies war bei unserer ersten Annäherung (bei Beleuchtung E) überhaupt nicht der Fall: erst nach 17,2 Schritte war die Gegenfarbe erreicht. Der erste Schritt der Richterschen Einteilung soll daher um rund 44% vergrößert werden, damit er mit IIIa in Einklang stehe. Wiederholung der Berechnung mit dem entsprechend vergrößerten Wert von $(\lambda_f)_2-(\lambda_f)_1$ liefert schon eine weit bessere Annäherung (12,06 statt 17,2 Schritte). Schließlich lieferte eine lineare Interpolation zwischen dieser zweiten und einer dritten Annäherung ein vollkommen befriedigendes Resultat.

In Tabelle 1 sind alle Resultate zusammengestellt, und zwar:

A. Die von Richter berechneten Zahlen (alte Einteilung) für Beleuchtung E.
B. Die neu berechneten Zahlen für Beleuchtung E.
C. Die Resultate einer analogen Berechnung für Beleuchtung B.

Für jede Vollfarbe ist λ_1, λ_2 und λ_f angegeben.

Ist $\lambda_1<\lambda_2$ so bedeutet dies, daß die Pigmentfarbe zwischen λ_1 und λ_2 das Licht vollkommen reflektiert (Mittelpigment); $\lambda_1>\lambda_2$ bedeutet, daß sie nur die Wellenlängen $>\lambda_1$ und die Wellenlängen $<\lambda_2$ reflektiert (Mittelfehlpigment).

Das Minuszeichen bei λ_f bedeutet, daß der Farbpunkt der Normalbeleuchtung (Weißpunkt) *zwischen* Vollfarbe und Spektralfarbe liegt, während in den anderen Fällen die Vollfarbe zwischen Weißpunkt und Spektralfarbe liegt. Die Purpurfarben besitzen *nur* eine negative Wellenlänge λ_f.

Als Beginn und Ende des sichtbaren Spektrums sind die üblichen Werte 380 und 780 mμ angenommen.

4. *Nähere Betrachtung der Resultate und der Behauptungen von Abschnitt 2*

Der Unterschied zwischen den Einteilungen A und B (Tabelle 1) ist erheblich. Wir sahen schon, daß der erste Schritt der alten Einteilung um rund 44% vergrößert werden mußte. Weiter korrespondiert zum Beispiel mit $N=8$ (alte Einteilung: A) die Vollfarbe $N=6{,}65$ (neue Einteilung: B). Wir brauchen unsere Berechnung nur bis $N=13$ durchzuführen. Um zum Beispiel die Data für $N=18$ zu erhalten, brauchen wir nur die Gegenfarbe von $N=6$ zu nehmen, deren Absorptionsgebiet genau mit dem Remissionsgebiet von $N=6$ zusammenfällt (und umgekehrt); λ_1 und λ_2 finden wir also durch Verwechslung, λ_f durch Zeichenumkehrung aus dem entsprechenden Werte für $N=6$. Um uns zu überzeugen, daß auf diese einfache Weise die richtige Einteilung des Gebietes $N=13-24$ entsteht, müssen wir zeigen, daß diese Einteilung der Forderung IIIa genügt. Man sieht aber sofort, daß das Gemisch der Vollfarben $N=17$ und $N=19$ die Gegenfarbe vom Gemisch der Farben $N=5$ und $N=7$ darstellt. Da die zweite Mischfarbe die farbtongleiche Wellenlänge $(\lambda_f)_6$ besitzt, hat also die erste Mischfarbe die farbtongleiche Wellenlänge $-(\lambda_f)_6=(\lambda_f)_{18}$. Hieraus geht hervor, daß auch im Gebiet 13–24 der Grundsatz IIIa gilt. Gleichzeitig ist hiermit gezeigt, daß der Satz I automatisch gilt, also von IIIa abhängig ist.

Daß II *nicht* gilt, zeigen folgende Beispiele: Einteilung A: für $N=8$ ist $\lambda_1=571{,}0$ und $\lambda_2=448{,}1$. Nach II sollten daher 571,0 und 448,1 die Wellenlängen $(\lambda_f)_2$ und $(\lambda_f)_{14}$ darstellen. Nach Tabelle 1 korrespondieren aber mit $\lambda_f=571{,}0$ und 448,1 die Vollfarben $N=0{,}3$ und $N=12{,}5$. Einteilung B: die entsprechenden Zahlen sind hier: $\lambda_1=573{,}52$; $\lambda_2=465{,}95$; $N=1{,}1$ und 13,1 statt 2 und 14.

Merkwürdigerweise finden wir hier die größten Abweichungen bei Einteilung A (wofür II mitverwendet ist!).

Daß II auch an und für sich widerspruchsvoll ist, zeigt das nächste Beispiel:

Für $N=1$ ist $\lambda_f=573{,}2$ und $\lambda_1=493{,}9$; laut II würde folgen: $(\lambda_f)_{19}=493{,}9$ und daher $(\lambda_1)_{19}=438{,}3$ und $(\lambda_2)_{19}=570{,}3$. Würde man jetzt II mit $N=19$ anwenden, dann würde man finden $(\lambda_f)_1=570{,}3$, im Widerspruch mit unserem Ausgangspunkt.

[1] Diese zunächst lächerlich erscheinende Genauigkeit beugt der bei dieser Methode bestehenden Gefahr von allmählicher Anhäufung vieler kleiner Fehler vor.

Tabelle 1

	A. Richter (Beleuchtung E)				B. Bouma (Beleuchtung E)				C. Bouma (Beleuchtung B)			
	λ_1	λ_2	λ_f	λ_f	λ_1	λ_2	λ_f	λ_f	λ_1	λ_2	λ_f	λ_f
1	493,9	780,0	573,2	– 464,7	493,89	780,00	573,20	– 464,47	495,48	780,00	573,92	– 466,21
2	512,7	780,0	576,0	– 473,2	518,61	780,00	577,35	– 475,86	519,67	780,00	578,06	– 476,81
3	527,1	780,0	579,5	– 479,1	534,81	780,00	581,98	– 481,58	535,48	780,00	582,66	– 483,32
4	542,3	780,0	584,3	– 483,4	550,27	780,00	587,96	– 485,75	550,79	780,00	588,60	– 487,45
5	557,2	780,0	591,2	– 487,3	569,73	403,89	598,10	– 489,54	570,62	383,80	598,64	– 491,18
6	570,0	425,5	603,5	– 490,0	570,40	438,21	–	– 494,03	571,26	438,94	–	– 495,60
7	570,3	438,3	700,0	– 493,0	571,42	452,04	–	– 501,04	572,19	453,19	–	– 502,52
8	571,0	448,1	–	– 498,6	573,53	465,95	–	– 514,97	574,15	467,26	–	– 515,92
9	573,2	464,5	–	– 512,8	581,18	480,82	–	– 539,18	581,80	482,50	–	– 540,59
10	590,6	487,0	–	– 550,5	596,16	489,02	–	– 554,44	596,86	490,71	–	– 555,23
11	615,9	492,2	–	– 564,4	611,73	491,89	–	– 562,80	612,31	493,51	–	– 563,56
12	637,0	493,4	431,0	– 570,1	629,94	493,12	–	– 568,64	630,38	494,72	–	– 569,39
13	380,0	493,9	464,7	– 573,2	380,00	493,89	464,47	– 573,20	380,00	495,48	466,21	– 573,92
14	380,0	512,7	473,2	– 576,0	380,00	518,61	475,89	– 577,35	380,00	519,67	476,81	– 578,06
15	380,0	527,1	479,1	– 595,5	380,00	534,81	481,58	– 581,98	380,00	535,48	483,32	– 582,66
16	380,0	542,3	483,4	– 584,3	380,00	558,27	485,75	– 587,96	380,00	550,79	487,45	– 588,60
17	380,0	557,2	487,3	– 591,2	403,89	569,73	489,54	– 598,10	383,80	570,62	491,18	– 598,64
18	425,5	570,0	490,0	– 603,5	438,21	570,40	494,03	–	438,94	571,26	495,60	–
19	438,3	570,3	493,9	– 700,0	452,04	571,42	501,04	–	453,19	572,19	502,52	–
20	448,1	571,0	498,6	–	465,95	573,52	514,97	–	467,26	574,15	515,92	–
21	464,5	573,2	512,8	–	480,82	581,18	539,18	–	482,58	581,80	540,59	–
22	487,0	590,6	550,5	–	489,02	596,16	554,44	–	490,71	596,86	555,23	–
23	492,2	605,9	564,4	–	491,89	611,73	562,80	–	493,51	612,31	563,56	–
24	493,4	637,0	570,1	– 431,0	493,12	629,94	568,64	–	494,72	630,38	569,39	–

Daß III auch bei der Beschränkung $p:q=1$ noch widerspruchsvoll ist, geht aus dem folgenden Beispiel hervor: Die Mischfarbe der Vollfarben $N=4$ und $N=12$ (Einteilung B) hat ein $\lambda=-509{,}24$. Laut III sollte sie eine farbtongleiche Wellenlänge $(\lambda_f)_8=-514{,}97$ haben. Hiermit haben wir alle Behauptungen von Abschnitt 2 bestätigt.

Welchen mathematischen Bedingungen sollten die Normalreizbeträge $\bar{X}\,\bar{Y}\,\bar{Z}$ der Optimalfarben (als Funktionen der stetig veränderlichen Farbtonnummer N) genügen, damit das Prinzip der inneren Symmetrie (III) unbeschränkt durchführbar wäre? Setzt man: $2\bar{X}_N-\bar{Y}_N-\bar{Z}_N=\varepsilon(N)$ und $-\bar{X}_N+2\bar{Y}_N-\bar{Z}_N=\eta(N)$, dann lauten die Bedingungen: $\varepsilon\eta^{(n)}-\eta\varepsilon^{(n)}=0$ ... (1) ($n=2, 3, 4, \ldots$; die n-malige Differentiation geschieht nach N). Neben der trivialen Lösung $\varepsilon/\eta=$ Konstante (die bedeuten würde, daß alle Vollfarben den gleichen Farbton hätten), sehen wir sofort einen anderen Sonderfall, nämlich den Fall, daß ε und η lineare Funktionen von N sind. Dies würde bedeuten, daß im Farbenraum alle Vollfarben in einer Ebene (die mit der Geraden $\bar{X}=\bar{Y}=\bar{Z}$ parallel läuft) lägen. Man kann beweisen, daß diese zwei Sonderfälle die einzigen Lösungen des Systems (1) darstellen. Da in Wirklichkeit die Vollfarben weder farbtongleich sind noch in einer derartigen Ebene liegen, kann das Prinzip der inneren Symmetrie unmöglich allgemein erfüllt werden.

Beschränkt man III auf $p_1:p_2=1$, dann braucht (1) nur für $n=2, 4, 6, \ldots$. erfüllt zu sein, und es entstehen neue Möglichkeiten: die Vollfarben sollten auf einem elliptischen oder hyperbolischen Zylinder liegen, mit $\bar{X}=\bar{Y}=\bar{Z}$ als Achse.

5. *Praktische Erwägungen*

Die Einteilungen B und C sind logischer fundiert als die alte Einteilung A. Wollen wir aber eine Auswahl treffen, so haben wir auch mit praktischen Erwägungen zu rechnen. Der Zweck der Bemühungen Luthers und Richters war schließlich: die Ostwaldsche «Systematisierung» als Sonderfall der allgemeinen modernen Farbenlehre (die allerdings 50 Jahre älter ist als die Ostwaldsche!) darzustellen, damit die Resultate von Farbvergleichungen und kolorimetrischen Versuchen, mit dem weitverbreiteten Ostwaldschen Farbenatlas erhalten, im trichromatischen System ausgedrückt werden können, und dadurch an praktischer und theoretischer Bedeutung gewinnen würden. Drei Wege stehen offen, um dieses Ziel zu erreichen:

Erstens kann man versuchen, die verschwommenen Ostwaldschen Grundbegriffe durch logische, einfache und eindeutige Definitionen in der Sprache der trichromatischen Farbenlehre festzulegen, und zwar derart, daß ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Ostwaldschen Kennzahlen und den übrigen reizmetrischen Größen entsteht. Es ist aber sehr fraglich,

ob man in dieser Weise ein System aufbauen kann, das in Einklang steht mit der bestehenden Einteilung der Farben in dem OSTWALDschen Farbenatlas. Vergleicht man zum Beispiel die in Tabelle 1 gegebenen Einteilungen mit den mittleren gemessenen λ_f-Werten für die OSTWALDschen Täfelchen[1], dann findet man Unterschiede bis $\Delta N = 1{,}3$ (Einteilung A), $\Delta N = 2{,}0$ (B) und $\Delta N = 2{,}3$ (C). Durch Verschiebung des Anfangspunktes ($N = 1$) lassen sich die Werte für die Einteilungen B und C allerdings auf $\Delta N = 1{,}3$ und $\Delta N = 1{,}4$ zurückbringen, aber diese Beträge sind noch reichlich hoch: auf den 100teiligen Kreis bezogen bedeuten diese Unterschiede etwa sechs Farbtonnummern!

Zweitens könnte man die Begriffe möglichst logisch begründen, zum Beispiel Weiß-, Schwarz- und Farbgehalt nach den RICHTERschen Formeln, Farbtonnummer nach Einteilung C und etwaige neue Auflagen des Farbenatlas mit dem neuen System in Übereinstimmung bringen. Diese Lösung würde in der Zukunft einen ganz befriedigenden Zustand schaffen, aber den Besitzern der alten Auflagen würden in dieser Weise nicht geholfen sein.

[1] M. RICHTER, Licht *13*, 12 (1943).

Der *dritte* – und meines Erachtens der beste – Weg ist: völlig auf eine theoretische Begründung des Systems zu verzichten, die trichromatischen Kennzahlen der bestehenden Auflagen experimentell zu bestimmen und für einige wichtige Beleuchtungssorten zu publizieren und in zukünftigen Auflagen diese Zahlen auf den einzelnen Täfelchen neben den OSTWALDschen Zahlen anzugeben.

Ähnliche Betrachtungen gelten natürlich auch für andere Farbsammlungen (MUNZELL, RIDGWAY usw.[1]).

Summary

The foundations of the division of the colour circle according to OSTWALD and RICHTER[2] are subject to contradictions. A new division is calculated, based upon a limited formulation of the principle of inner symmetry. Finally different possibilities of connecting the OSTWALD numbers and the trichromatic coordinates are discussed.

[1] *Neuere amerikanische Literatur:* M. E. BOND und DOROTHY NICKERSON, J. opt. Soc. Am. *32*, 109 (1942). Color order Systems, MUNSELL and OSTWALD. — D. B. JUDD, J. opt. Soc. Am. *34*, 353 (1944). Symposium on Ostwald Color System. — C. E. FOSS, DOROTHY NICKERSON, W. C. GRANVILLE, J. opt. Soc. Am. *34*, 361 (1944). Analysis of the Ostwald Color System. — W. C. GRANVILLE and E. JACOBSON, J. opt. Soc. Am. *34*, 396 (1944). Colorimetric Specification of the Color Harmony Manuel from spectrophotometric measurements.

[2] M. RICHTER, Licht *13*, 12 (1943).

Vorläufige Mitteilungen - Communications provisoires Comunicazioni provvisorie - Preliminary reports

Für die vorläufigen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. – Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Per i comunicati provvisori è responsabile solo l'autore. – The Editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Mechanische Festigkeit als Elektroneneffekt

Die vorliegende Mitteilung bezweckt, einen Beitrag zu liefern zu dem wichtigen, aber noch ungelösten Problem des theoretischen Verständnisses der mechanischen Festigkeitseigenschaften der Metalle[1]. Wir gehen dazu von den Erscheinungen an Metall*legierungen* aus. Es ist seit langem bekannt, 1. daß die Härte eines Metalls bei Zumischung eines zweiten gewöhnlich zunimmt, 2. daß intermetallische Phasen besonders hart, ja spröde sind. Tatsache 1 wurde früher durch Aufrauhung der Gleitebenen infolge Einbaus zu großer oder zu kleiner Bausteine erklärt, Tatsache 2 entweder durch regelmäßige Verzahnung der Netzebenen infolge regelmäßiger Atomverteilung oder durch echte chemische Bindungen zwischen den Atomen benachbarter Netz(gleit)ebenen. Es ist einerseits unbefriedigend, daß die Härte von Mischkristallen auf dem entgegengesetzten Prinzip beruhen sollte als die von intermetallischen Phasen, andererseits sind heute zahllose intermetallische Phasen mit statistischer Atomverteilung bekannt, die teilweise auch, wie die HUME-ROTHERY-Phasen, ausschließlich durch das Elektronengas zusammengehalten werden. Deshalb wird in der Buchliteratur über Festigkeitslehre[1] das Problem noch als ungelöst betrachtet.

Wir haben nun im unterzeichneten Laboratorium in den letzten Jahren systematische Untersuchungen über das *katalytische* Verhalten von HUME-ROTHERY-Legierungen[2] bei der Ameisensäuredehydrierung angestellt[3,4]. Wir fanden dabei durchgängig einen Anstieg

[1] Siehe z. B. N. F. MOTT und H. JONES, The theory of the properties of metals and alloys, Oxford 1936.

[1] R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1936. – U. DEHLINGER, Chemische Physik der Metalle, Leipzig 1939. – F. HALLA, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe, Leipzig 1939. – A. KOCHENDÖRFER, Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen, Berlin 1941.

[2] W. HUME-ROTHERY, The structure of metals and alloys, London 1936.

[3] G.-M. SCHWAB und G. HOLZ, Z. anorg. Chem. *252*, 205 (1944); Naturw. *31*, 345 (1943).

[4] G.-M. SCHWAB und A. KARATZAS, Z. Elektroch. *50*, 204 (1944); Trans. Far. Soc. 1946 (im Druck).

der wahren Aktivierungsenergie mit der Konzentration des unedleren Partners innerhalb der α-Phasen (Mischkristalle) und, damit parallelgehend, eine starke Zunahme der Härte (näherungsweise beobachtet als Walzbrüchigkeit). Es wurde zunächst versucht, beide Erscheinungen durch eine Gitterauflockerung zu deuten, die einerseits die Energie der aktiven Zentren der Katalyse herabsetzen, andererseits die Kohäsion, wenigstens an Kerbstellen, unter die kritische Schubspannung des plastischen Gleitens erniedrigen würde. Dieser Versuch scheitert jedoch an den Erscheinungen bei den *intermetallischen* Phasen der Hume-Rothery-Systeme. Auch diese zeigen hohe Härten und hohe Aktivierungsenergien, obgleich aus der Literatur bekannt ist[1], daß ihre Härte nicht auf geringerer Kohäsion beruht, sondern auf der Unfähigkeit, Gleitflächen auszubilden. Insbesondere kann auch die Sonderstellung der deformiert kubisch-raumzentrierten γ-Phase, die ein scharfes Maximum der Aktivierungswärme aufweist, in dieser Weise nicht erfaßt werden.

Nun ist bekannt, daß das Auftreten der verschiedenen intermetallischen Phasen α, (β), γ, ε, η in den Hume-Rothery-Systemen[2] an bestimmte Werte der «Elektronenkonzentration» *EC* gebunden ist. Ein Vergleich der von uns gemessenen Aktivierungsenergien, des elektrischen Widerstandes und der Härte als Funktionen der *EC* zeigt nun in allen Systemen, für die diese Größen bekannt sind, einen *übereinstimmenden Verlauf* (als Härten wurden Brinellsche Kugeldruckhärten benutzt, die sich zwar, wie wohl alle technischen Festigkeitseigenschaften, nicht streng auf das undeformierte und unverfestigte Material beziehen, aber reiches Vergleichsmaterial bieten). Alle drei Größen steigen innerhalb der α-Phase mit der *EC* an, erreichen in der γ-Phase ein scharfes *Maximum* und fallen zu den ε- und η-Phasen hin wieder ab auf Werte in der Nähe desjenigen der gesättigten α-Phase. (Material für die Aktivierungsenergien siehe[3,4], für den Widerstand[5], für die Härten[6–12].)

Für dieses Verhalten speziell des elektrischen Widerstandes wird die Deutung durch die *wellenmechanische Theorie der* Hume-Rotherys*chen Regel* (Mott und Jones[13]) gegeben. Innerhalb der α-Phasen nimmt der Widerstand mit dem Zuschlag zu, weil die Zahl der für die Hebung der Elektronen durch das elektrische Feld verfügbaren Energieniveaus abnimmt. Schließlich ist diese Zahl erschöpft, sobald die Impulssphäre der Fermi-Verteilung die Grenzen der ersten Brillouin-Zone von innen berührt. Bei dieser höchsten *EC* ist die polyedrische Zone noch nicht ausgefüllt, aber die Elektronen können weiteren Impuls nur in bestimmten Richtungen aufnehmen. Das Gitter wird jetzt instabil und bei weiterem Zuschlag scheidet sich die γ-Phase aus. In dieser Phase ist aus kristallographischen Gründen die erste Brillouin-Zone nahezu kugelförmig, und wird daher von der Impulssphäre nahezu ausgefüllt. Deshalb hat diese Phase einen maximalen Widerstand. In den Phasen ε und η reicht die Zonengestalt wieder stark von der Kugelform ab, die Impulssphären füllen die Zonen nicht aus, es können mehr Elektronen durch das Feld beschleunigt werden, und die Widerstände sind deshalb wieder geringer.

Wir haben früher schon gezeigt[1], daß dieselbe Theorie auch eine einleuchtende Erklärung für die Veränderlichkeit der *Aktivierungsenergie* bei der Dehydrierung gibt. Man muß sich dazu vorstellen, daß die thermische Aktivierung einen *Eintritt* von Valenzelektronen aus dem Substrat (Ameisensäure) in freie Niveaus des Metalls zu erzwingen hat. Es erscheint nun nach allem nur logisch, eine ähnliche Deutung auch für die dritte Vergleichsgröße, die Härte, zu versuchen und damit die Quelle des Gleitwiderstandes, die man bisher (siehe oben) immer in den ortsfesten Atomrümpfen suchte, nunmehr in dem *Elektronengas* zu lokalisieren. Damit würde erstmals der Härtezuwachs innerhalb der homogenen α-Phasen (Mischkristalle) auf denselben Mechanismus zurückgeführt sein wie die Härte der intermetallischen «Verbindungen». Der Gedankengang wäre etwa folgender:

Es wird allgemein angenommen[2], daß beim Gleitvorgang, d. h. bei Bildung und Fortpflanzung einer Gitterversetzung, bestimmte Atomabstände vorübergehend vergrößert oder verkleinert werden müssen. Eine Vergrößerung des Gitterabstandes in einem bestimmten Bereich bedeutet nun definitionsgemäß eine Verkleinerung der Brillouin-Zone für diesen Bereich und eine Abnahme der Abstände eine Vergrößerung der Zone. Die letztere hat nur die Abstoßungskräfte zwischen den fast starren Atomrümpfen zu überwinden; aber die Zonenverkleinerung durch Vergrößerung der Abstände wird auf um so größeren Widerstand stoßen, je mehr die ursprüngliche Zone von den anwesenden Elektronen *ausgefüllt* ist. Man sieht leicht, daß diese Annahmen den gefundenen Parallelismus der kritischen Schubspannung und damit der Härte mit dem elektrischen Widerstand und der Aktivierungsenergie völlig verständlich machen.

Es dürfte aussichtsreich sein, auf Grund dieser Vorstellungen Modellrechnungen durchzuführen.

G.-M. Schwab

Piräus, Abt. f. anorg., physikalische und katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft «Nikolaos Kanellopoulos», Athen, den 27. Januar 1946.

Summary

The Brinell hardness of Hume-Rothery alloys depends on their electron concentration in the same way

[1] R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1936. – U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle, Leipzig 1939. – F. Halla, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe, Leipzig 1939. – A. Kochendörfer, Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen, Berlin 1941.

[2] W. Hume-Rothery, The structure of metals and alloys, London 1936.

[3] G.-M. Schwab und G. Holz, Z. anorg. Chem. *252*, 205 (1944); Naturw. *31*, 345 (1943).

[4] G.-M. Schwab und A. Karatzas, Z. Elektroch. *50*, 204 (1944); Trans. Far. Soc. 1946 (im Druck).

[5] Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

[6] W. Gürtler, Metalltechnisches Taschenbuch, Leipzig 1939 (Cu—Sn, Cu—Zn). – W. Broniewski, Gießereipraxis *59*, 443 (1938) (Cu—Sn).

[7] G. J. Petrenko und E. E. Tscherkaschin, Z. anorg. Chem. *227*, 415 (1936) (Ag—Zn).

[8] W. Gürtler, Metalltechnisches Taschenbuch, Leipzig 1939 (Cu—Zn).

[9] N. Kurnakow, G. Urasow und A. Grigorjew, Z. anorg. Chem. *125*, 207 (1922) (Fe—Al).

[10] G. Tammann und Mansure, Z. anorg. Chem. *132*, 65 (1923) (Cu—Hg).

[11] W. Fränkel und A. Wolf, Z. anorg. Chem. *189*, 145 (1930) (Ag—Cd).

[12] R. Schwarz und G. Elster, Z. anorg. Chem. *217*, 289 (1934) (Cu—Ge).

[13] N. F. Mott und H. Jones, The theory of the properties of metals and alloys, Oxford 1936.

[1] G.-M. Schwab und A. Karatzas, Z. Elektroch. *50*, 204 (1944); Trans. Far. Soc. 1946 (im Druck).

[2] R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1936. – U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle, Leipzig 1939. – F. Halla, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe, Leipzig 1939. – A. Kochendörfer, Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen, Berlin 1941.

as do catalytic activation energy and electric resistivity. A wave-mechanical theory of hardness, based on the more or less total completion of the Brillouin-zones, is proposed.

Über den verschiedenen Einfluß fett- oder ölhaltiger Nahrung auf den Steringehalt der Nebenniere

Die in den letzten Jahren erkannte Zugehörigkeit der Sexual- und Nebennierenrindenhormone zu den Sterinen erhöht das Interesse für den Sterinstoffwechsel im allgemeinen und für den Sterinhaushalt einiger endokriner Drüsen im speziellen. Bereits vor der Isolierung der Rindenhormone wurde die Beteiligung der Nebenniere am Cholesterinstoffwechsel diskutiert und dieses Organ als eine zentrale Stelle der Bildung oder Speicherung des Körpercholesterins angesehen. Es war auch bekannt, daß bei Schädigungen toxischer, infektiöser Natur, sowie bei Hunger, Hitze-, Kälteeinwirkung und dergleichen die Nebenniere sehr bald einen größeren Teil ihres Cholesterinvorrates verliert. Dagegen sind die Umstände, welche zu einer Erhöhung des Steringehaltes der Nebenniere führen, noch wenig erforscht. Insbesondere ist das Ausgangsmaterial der Sterinbildung nicht abgeklärt. Sowohl Eiweiß, wie Fett und Kohlehydrat, aber auch niedermolekulare Stoffwechselzwischenprodukte mit 2 bis 3 C-Atomen wurden in Betracht gezogen[1].

In Versuchen an weißen Ratten konnte festgestellt werden, daß es auf diätetischem Wege möglich ist, eine Vermehrung der Nebennierensterine herbeizuführen. Unter den zahlreich benutzten Futtermischungen bewährte sich bis jetzt am besten die Ergänzung einer kohlehydratreichen Diät durch physiologische Mengen pflanzlicher Öle. Ein Ersatz des Öls durch gleiche Mengen Fett ergab viel niederere Sterinwerte in der Rattennebenniere.

a) Durchschnittlicher Cholesteringehalt der beiden Nebennieren bei Verfütterung ölhaltiger Nahrung (24 Tiere) = 5,67%, entsprechend einem Absolutgehalt von 2,17 mg Cholesterin.

b) Durchschnittlicher Cholesteringehalt der beiden Nebennieren bei Verfütterung einer sonst gleich zusammengesetzten, aber fetthaltigen Diät (21 Tiere) = 2,60%. Dies entspricht einer durchschnittlichen Cholesterinmenge von 0,88 mg.

Die mit ölhaltigem Futter ernährten Tiere haben somit mehr als doppelt so hohe Cholesterinmengen in der Nebenniere.

Beispiel einer Futtermischung: 40 g Kartoffeln; 20 g Brot; 20 g Mais; 10 g Vollmilchpulver; 10 g Öl bzw. Fett. Daneben rohe und gekochte Vegetabilien. Fütterungsdauer 10—14 Tage.

Die Überlegenheit der Öle gegenüber den Fetten in bezug auf die Cholesterinanhäufung in der Nebenniere ist wohl dem höheren Gehalt derselben an den ungesättigten Fettsäuren (Öl-, Linol-, Linolensäure) zuzuschreiben. Ob diese Öle das direkte Baumaterial für die Cholesterinsynthese darstellen (wofür manche Literaturangabe sprechen würde[1]), oder ob das Öl bloß die Ansammlung der Sterins begünstigt, ist noch nicht entschieden. Beachtenswert ist, daß eine derartige Anreicherung der Nebenniere an Cholesterin von einer Zunahme des Körpergewichtes, von einem besseren Aussehen und von einer erhöhten Widerstandsfähigkeit der Tiere operativen Eingriffen gegenüber begleitet ist. Umgekehrt ist bekannt, daß bei geringem Cholesteringehalt der Nebenniere Tier und Mensch nicht selten geschwächt erscheinen. Gelten die ungesättigten Fettsäuren als unentbehrliche Nährstoffe mit Schutzwirkung gegenüber mancher Schädigung der Haut und der inneren Organe, so scheint ihnen darüber hinaus eine Bedeutung für den Sterin- (und wahrscheinlich für den Hormon-) umsatz des Körpers zuzukommen.

Summary

White rats fed on diets containing oils have much more sterols in their adrenals than control rats in whose diets the oils have been substituted by fats.

I. Abelin

Medizinisch-chemisches Institut und «Hallerianum» der Universität Bern, den 9. Februar 1946.

[1] Vgl. H. Lettré und H. H. Inhoffen, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Nährstoffe, Stuttgart 1936. – W. R. Bloor, Biochemistry of the fatty acids and other compounds, the lipids, New York 1943.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Zellulosefasern nach Behandlung mit Ultraschall

Bei der direkten Untersuchung des submikroskopischen Baues von Zellulosefasern besteht die Hauptschwierigkeit darin, so feine Faserbruchstücke mit unveränderter, natürlicher Textur zu erhalten, daß sie im Elektronenmikroskop leicht durchstrahlt werden können. Bisher wurde diese Faserzerteilung mittels Schwingmahlung[1] vorgenommen oder durch Zerquetschen stark hydrolysierter und gequollener Fasern versucht[2]. Diese Verfahren führten zu elektronenmikroskopisch durchsichtigen Präparaten, aber das Zellulosegerüst war derart zerstört, daß die übermikroskopischen Bilder nur mit großen Schwierigkeiten interpretiert und kaum mit den übrigen experimentellen Kenntnissen über den Faserfeinbau in Übereinstimmung gebracht werden konnten. Vor allem fehlte auch der bildliche Zusammenhang zwischen mikroskopischen und submikroskopischen Faserbausteinen.

Wir haben gefunden, daß bei Behandlung der Fasern in starken *Ultraschallfeldern* eine sehr feine und schonende Zerteilung eintritt, wobei die ursprüngliche Textur der abgespaltenen Faserteile vollständig erhalten bleibt. Es ist ferner leicht, den Übergang von mikroskopisch sichtbaren Spaltstücken zu den elektronenmikroskopisch abgebildeten Molekülsträngen darzustellen, so daß die Interpretation der übermikroskopischen Bilder sichergestellt wird.

Natürliche Zellulosefasern (Ramie, Hanf, Baumwolle etc.) zeigen bereits nach Beschallung während 3—10 Minuten eine außerordentlich feine Fibrillenaufspaltung (Abb. 1). Es zeigt sich, daß nur die gröbsten der abgespaltenen Fäserchen mikroskopisch aufgelöst werden können (Phasenkontrastverfahren!), ihre feineren Enden verlieren sich im submikroskopischen Gebiete. Innerhalb des mikroskopischen Auflösungsbereichs ergibt sich ein gleichmäßiger Größenübergang der Fibrillendurchmesser von sehr groben Spaltstücken (über 10 μ breit) bis zu den feinsten, optisch auflösbaren Teilchen. Auch diese letzteren besitzen noch einen ungestörten Feinbau, denn ihre Doppelbrechung ist durchaus normal. Daraus geht hervor, daß in allen untersuchten Pflanzenfasern im mikroskopischen Bereiche keine vorgebildeten Bausteine einheitlicher Größenordnung vorhanden sind.

[1] W. Wergin, Koll. Z. *98*, 131 (1942).

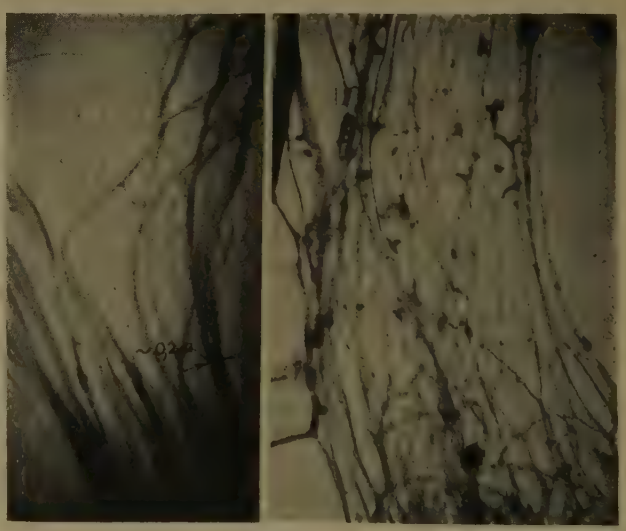
[2] E. Husemann, J. makromolek. Chem., 3. Reihe *1*, 16, 158 (1943).

a *b* *c* *d*

Abb. 1. Bastfasern nach 10 Minuten Behandlung mit Ultraschall. *a* Ramie, Vergrößerung 325mal; *b* Hanf 325mal; *c* Flachs 325mal; *d* Flachs 730mal; Phasenkontrastaufnahmen.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der beschallten Faserpartien ergibt, daß die mikroskopisch gerade noch sichtbaren Faserabspaltungen sich im submikroskopischen Bereiche weiter aufteilen, wobei sehr lange und äußerst feine Stränge gleichmäßigen Durchmessers beobachtet werden können (Abb. 2). Messungen ergeben, daß die feinsten, noch eindeutig erkennbaren Molekülstränge eine Breite von 60—70 Å besitzen. Feinere Gebilde konnten nicht festgestellt werden, wohl vor allem deswegen, weil diese Dimensionen bereits an der Auflösungsgrenze des Instrumentes liegen, und zudem sehr dünne Fäden wegen der geringen Massendichte der Zellulose eine schlechte Kontrastwirkung ergeben. Unsere Aufnahmen zeigen Abbildungen von Molekülsträngen mizellarer Dimensionen (röntgenographisch bestimmte Mizelldicke bei Zellulose: ca. 60 Å[1]). Für die Interpretation der Bilder ist es von großer Bedeutung, daß zwischen den feinsten vermeßbaren Strängen und solchen von annähernd mikroskopischen Dimensionen alle Übergänge im selben elektronenmikroskopischen Bilde erkennbar sind. Es besteht keine einheitliche Größe von Faserbruchstükken. Das Ausmaß der Faserzerteilung ist in erster Linie eine Funktion des mechanischen Angriffs bei der Beschallung. Vorgebildete Grenzflächen, nach denen der Faserzerfall bevorzugt erfolgen würde, sind nicht vorhanden. Man findet, daß auch die feinsten abgespaltenen Molekülbündel ursprünglich annähernd parallel zur Faserachse eingebaut waren (mit Ausnahme der Baumwolle). Ihre Gitterstruktur scheint durch das Losreißen von den Fasern nicht verändert worden zu sein, denn orientierende Versuche zeigten, daß sie normale Elektronenbeugungsdiagramme ergeben. Elektronenmikroskopisch durchsichtigere Partien sind an den Molekülsträngen nirgends sichtbar. Lockerstellen im Sinne der Theorie der Fransenmizellen fehlen demnach im untersuchten Größenbereich. Wir weisen besonders noch auf die große Länge der feinsten Molekülstränge hin, die weit über das Hundertfache ihres Durchmessers beträgt. Man erhält den Eindruck, daß innerhalb einer Faser überhaupt keine eindeutig definierten Enden dieser Bündel vorhanden sind.

Die röntgenographisch bestimmte Dicke der Zellulosemizellen ist auf Grund unserer Untersuchungen lediglich als Ausdruck eines Maximums in einer sehr flachen Häufigkeitskurve aufzufassen, die alle möglichen Bündeldurchmesser von der Dicke einer einzigen Zellulosekette bis zu Durchmessern von weit über 100 Å umfaßt. Unsere Beobachtungen ergeben überdies erstmals einen eindeutigen Beweis dafür, daß die Anschauungen von Hess, Wergin u. a.[1] über den Aufbau der Zellulosefaser aus einzelnen, in ihrer Länge wohl definierten und mit «Querhäuten» voneinander abgetrennten Bausteinen (Dermatosomen), auf falschen Voraussetzungen beruhen. Für natürliche Fasern ist offensichtlich ein kontinuierlicher Aufbau anzunehmen, der durch gelegentliche Fehlstellen und Hohlräume[2] verschiedener Größenordnungen unterbrochen ist. Besonders auffällig ist die vollständige Gleichartigkeit der elektronenmikroskopischen Bilder natürlicher Fasern verschiedener Herkunft. Dies weist darauf hin, daß beim natürlichen Wachstum von Faserzellen einheitliche Vorgänge der Zelluloseablagerung stattfinden, unabhängig von der systematischen Stellung der Pflanzen. Hingegen zeigen künstliche Fasern sowohl bei der Beschallung wie im elektronenmikroskopischen Bild ein ganz anderes Verhalten. Die Aufspaltung in dünne und sehr lange Molekülstränge kann dort nicht beobachtet werden.



a *b*

Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von beschallter Ramie (*a*) und von Hanf (*b*). Vergrößerung 14000mal.

Die Faserpräparate wurden mit der Ultraschallapparatur der EMPA., Hauptabt. C, St. Gallen, hergestellt,

[1] J. Hengstenberg und H. Mark, Z. krist. Mineral. *69*, 271 (1928); O. Kratky, A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. *48*, 587 (1942).

[1] E. Franz, F. H. Müller und E. Schiebold, Koll. Z. *108*, 233 (1944).

[2] A. Frey-Wyssling, Protoplasma *27*, 372 (1937).

und die elektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgten mit dem Instrument der Firma Trüb-Täuber AG., Zürich.

K. Wuhrmann, A. Heuberger und K. Mühlethaler

Eidg. Materialprüfungsanstalt St.Gallen und Institut für allgem. Botanik der ETH., Zürich, den 16. Februar 1946.

Summary

Treating natural cellulose fibres with ultrasonic waves, fine fibrils split off, which easily can be studied with the electronmicroscope. Bundles of cellulose-molecules with various diameters, very frequently 60—70 Å wide, are found. Their length seems not to be limited within the fibres.

Étude du métabolisme d'un œstrogène par la méthode des indicateurs radioactifs

On sait que de nombreux dérivés du triphényléthylène possèdent une activité œstrogène prononcée[1], pouvant atteindre de très longues durées pour des doses adéquates. Nous nous sommes intéressés à un corps de cette série, l'α-bromotriphényléthylène $C_6H_5\,2\,C{=}C(Br)\,C_6H_5$, que nous avons marqué avec du brome radioactif, afin de pouvoir suivre son métabolisme et rechercher les causes de la longue durée de son action. L'activité physiologique de ce composé a été soigneusement déterminée au préalable dans ce laboratoire par Mlle Corre; la dose minimale faisant apparaître les symptômes cellulaires de l'œstrus chez la souris castrée est de l'ordre de 10 γ, mais des doses dix fois moindres sont encore capables d'agir chez quelques individus. Une injection unique de 1 mg suffit, en tout cas, à entretenir l'œstrus pendant plus de trois semaines[2].

Le bromotriphényléthylène radioactif a été préparé à partir du bromure d'éthyle (3 kg) irradié avec le cyclotron de M. le Professeur Joliot au Collège de France, par des neutrons lents qui induisent la réaction nucléaire suivante, du type (n, γ):

$$\begin{matrix}79 & 1 & & 80\\ Br & + & n & \longrightarrow & Br^* + \gamma\\ 35 & & 0 & & 35\end{matrix}$$

Les 2 radiobromes de périodes respectives 4,54 et 36 heures, ainsi libérés sous forme d'ions Br^- par effet Szilard, sont extraits au moyen d'une solution aqueuse très diluée d'acide bromhydrique (20 cm³), puis transformés en brome moléculaire par addition d'une goutte de brome selon la réaction d'échange:

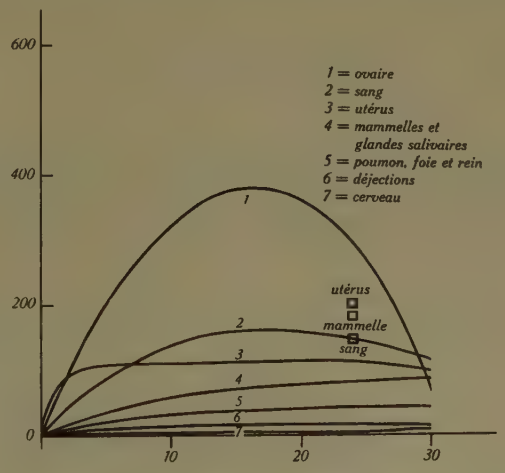
$$2\,Br^*H + Br{-}Br \rightleftharpoons 2\,BrH + Br^*{-}Br^*.$$

Il suffit ensuite de traiter par le chloroforme (2 cm³), pour rassembler tout le radioélément en une solution qui sert telle quelle à bromer le triphényléthylène (5 à 10 mg). Après évaporation du solvant, et lavage du précipité à l'alcool à 60° C (1 cm³) on obtient des échantillons de produit dont l'activité, mesurée au compteur de Geiger-Müller, varie entre 100000 et 500000 coups au mg et par minute. Il suffit ensuite de dissoudre la préparation dans l'huile d'olive (0,2 cm³) et d'injecter cette solution par voie sous-cutanée ou intrapéritonéale. Plusieurs lots de 4 ou 5 souris (lignée R III de l'Institut du Radium) ont été utilisés. Aux intervalles de 2, 12, 24, 36 et 48 heures après l'injection, les animaux étaient décapités et saignés aussi complètement que possible. Les organes étaient prélevés, pesés (on en prend entre 50 et 100 mg afin d'éviter des différences d'absorption d'une mesure à l'autre), étalés sur lame mince d'aluminium. De la comparaison des radioactivités mesurées au compteur avec celle d'un étalon de bromotriphényléthylène, on déduit la teneur en œstrogène des divers organes étudiés. Les courbes ci-dessous donnent la variation de cette teneur en fonction du temps (fig. 1 et 2).

La concentration dans le sang, qui renseigne sur la vitesse d'absorption et de diffusion de la substance dans l'organisme sera utilisée comme élément de comparaison. Quant à la teneur de chaque organe, elle résulte de la composition de 2 phénomènes: fixation et élimination. Si cette teneur dépasse celle du sang, il y a affinité particulière de l'œstrogène pour l'organe; dans le cas contraire, il y a soit élimination rapide, soit manque d'affinité.

Les résultats obtenus diffèrent selon le sexe des animaux:

1° *Femelles.* Par voie intrapéritonéale, l'absorption et la diffusion dans le sang sont beaucoup plus rapides



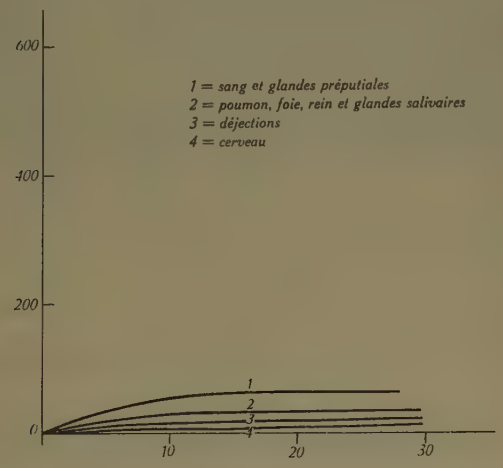
La fig. 1 représente la variation de la concentration du bromure de triphényléthylène dans chaque organe en fonction du temps. Les concentrations sont exprimées en γ par gramme d'organe. Les temps sont exprimés en heures. Toutes les courbes sont relatives à des souris femelles ayant subi des injections intrapéritonéales de 5 mg de produit. (Elles se rapportent à des moyennes effectuées sur 6 animaux qui n'étaient pas en période d'œstrus au moment de l'injection.) Les symboles □ se rapportent à une souris qui était en état d'œstrus au moment de l'injection.

que ne le laissaient prévoir les dimensions de la molécule, et après 4 heures, la concentration atteint déjà 80 γ par g de sang. Pour l'ovaire, on enregistre un taux en œstrogène dépassant ceux de tous les autres organes examinés, et qui atteint son maximum vers la 20e heure, puis décroît et devient faible au bout de 48 heures. En ce qui concerne les récepteurs hormonaux, la teneur des mamelles croît lentement mais régulièrement, alors que celle de l'utérus augmente très rapidement, puis demeure à peu près constante jusqu'à la fin

[1] Robson et Schönberg, Nature *140*, 995 (1937). – Robson, Schönberg et Tadros, Nature *150*, 22 (1942). – Lacassagne, Buu-Hoï, Corre, Lecocq et Royer, Exper. *2*, 70 (1946).

[2] L'exaltation du pouvoir œstrogène, correspondant au passage du triphényléthylène à son dérivé bromé, est remarquablement parallèle aux différences de répartition des densités électroniques dans les 2 corps, différences que la méthode des diagrammes moléculaires permet de calculer.

des expériences; cet organe accumule donc facilement l'œstrogène, et ne l'élimine par la suite qu'avec lenteur. La glande salivaire est également riche en œstrogène, ce qui correspond aux constatations faites par l'un de nous sur les relations de cette glande avec l'activité sexuelle chez la souris[1]. On constate enfin une élimination nette par le foie et les reins, et plus faible par les fèces. Les signes vaginaux de l'œstrus, qui commencent à apparaître vers la 48e heure, correspondent sur les courbes à une faible concentration de l'œstrogène dans l'ovaire, à une quasi saturation de l'utérus, et à une



La fig. 2 représente avec les mêmes échelles, les mêmes phénomènes dans le cas de souris mâles ayant subi des injections sous-cutanées de 5 mg du même produit.

montée du taux dans les mamelles sans que nous puissions savoir si le maximum est atteint au bout de ce temps[2]. Chez un animal qui se trouvait déjà en œstrus spontané au moment de l'injection, la teneur du sang n'a pas varié, mais celles de l'utérus, de la mamelle et de l'ovaire sont beaucoup plus élevées que chez les autres.

2° *Mâles.* Bien que l'injection ait été faite sous la peau, et que, de ce fait, les courbes ne soient pas rigoureusement comparables à celles caractérisant les femelles, on constate avec netteté que les taux trouvés dans les divers organes sont relativement plus faibles que dans le cas précédent. En outre, aucun des organes examinés ne semble présenter d'affinité pour l'œstrogène, sauf la glande préputiale, dont les teneurs égalent celles du sang. On peut rapprocher de ce fait l'observation de GUTMAN et GUTMAN[3], d'après laquelle cette glande représente chez les rongeurs, par sa richesse en phosphatase acide, une sorte d'équivalent de la prostate humaine. Les constatations ainsi acquises par une méthode physico-chimique nous ont conduit naturellement vers des essais thérapeutiques, par le bromotriphénylélthylène, des cancers prostatiques rebelles au diéthylstilboestrol.

P. et R. DAUDEL, M. BERGER,
NG. PH. BUU-HOÏ et A. LACASSAGNE

Institut du Radium et Collège de France, Paris, le 17 février 1946.

[1] LACASSAGNE, C. R. Soc. de Biol. *133*, 180 (1940).

[2] La faible durée de la vie moyenne du brome radioactif ne nous a pas permis de poursuivre nos mesures après 48 heures.

[3] GUTMAN et GUTMAN, Proc. Soc. exp. Biol. and Med. *39*, 529 (1938).

Summary

Radioactive α-bromotriphenylethylen has been used to gain information upon the metabolism of synthetic oestrogenic substances. In female mice, high concentrations could be detected in the ovaries, uterus and mamma, especially when the experiments were performed on animals under full spontaneous oestrus. The male are characterized by an elective fixation of the oestrogen in the preputial glands.

Zur Frage der Mesonenmassen

Die Arbeit von R. STEINMAURER, J. v. RÜLING[1], bei der in 2300 m Höhe (Hafelekar bei Innsbruck) Aufnahmen von Kerntrümmern und Mesonen mit einer langsamen Nebelkammer gemacht wurden, ist mit einer ähnlichen Apparatur fortgesetzt worden. Die Nebelkammer war ebenfalls horizontal aufgestellt, hatte aber einen Durchmesser von nur 12 cm und wurde mit etwa 1 at Überdruck betrieben. Das Magnetfeld, erzeugt durch zwei Cu-Solenoide, hatte je nach Stromstärke 1500 bis 1800 Örsted. Auf genaue Kenntnis des Drucks und der Feldstärke wurde größte Sorgfalt verwendet. Die Auslösung des Photoapparates erfolgte auch wieder von Hand, aber systematisch, ohne Auslese der Bahnen, so daß Angaben über die statistische Häufigkeit der Prozesse gemacht werden können.

In einer Versuchsreihe von ungefähr 900 Expansionen mit 3000 Aufnahmen wurden 8 meßbare Mesonenenden gefunden. Die daraus ermittelten Massen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie wurden aus Krümmung und Reichweite bestimmt unter Benützung der Beziehungen zwischen H, R und m von Mesonen und Protonen, nach der bei gleicher Geschwindigkeit beider Partikeln $R_1 : R_2 = M : m$ und $H\varrho_1 : H\varrho_2 = M : m$ gilt und der Kurven von M. S. LIVINGSTONE, H. A. BETHE[2] für die Reichweite von Protonen in Luft. Die Krümmungen

Tabelle 1

Nr.	m/m_0	Vorzeichen	Krümmungsradius in cm	Feldstärke in Örsted	Bahnlänge in cm bei 760 mm	nat. Streuradius
1	230 ± 42	+	21,2	1512	4,0	64
2	200 ± 35	+	19,3	1625	5,0	63
3	127 ± 15	+	14,0	1535	3,6	43
4	125 ± 30	+	13,6	1535	3,8	42
5	120 ± 12	–	29,2	1625	–	95
6	115 ± 20	+	12,4	1695	3,6	42
7	100 ± 30	+	11,7	1550	4,0	36
8	90 ± 15	–	11,4	1580	5,4	36
9	87 ± 13	–	11,1	1580	5,4	35

der meistens sehr dicken Bahnen werden nach dem von P. H. S. BLACKETT, R. B. BRODE[3] angegebenem Verfahren durch Mittelung der Meßpunkte der Bahnränder gemessen. Da sich die Krümmung theoretisch von Punkt zu Punkt ändert, messen wir entlang der Bahn

[1] R. STEINMAURER, J. v. RÜLING, Ber. Akad. Wien IIa, *151* (1942).

[2] M. S. LIVINGSTONE, H. A. BETHE, Rev. modern Phys. *9*, 266 (1937).

[3] P. H. S. BLACKETT, R. B. BRODE, Proc. Roy. Soc. *154*, 573 (1936).

nur eine mittlere Krümmung. Dementsprechend wird als Reichweite die halbe Länge der Bahn eingesetzt. Eine Ungenauigkeit in der Reichweite liefert nur einen geringen Fehler in der Massenberechnung. Wie E. J. Williams[1] gezeigt hat, erfahren die Mesonen gegen das Ende ihrer Reichweite eine ziemlich starke natürliche Streuung. Jedoch liegen die aus der Formel $\varrho_s/\varrho = 500/H$ (H = Feldstärke) gefundenen Streuradien etwa 200% über den gemessenen, wonach diese jedenfalls reell durch das Magnetfeld erzeugt werden. Die Masse von Nr. 5 ist berechnet aus dem elastischen Zusammenstoß zwischen Meson und Elektron, wie es bei L. Leprince-Ringuet, E. Nageotte, S. Gorodetzky, R. Richard-Foy[2] angegeben ist.

Die Ergebnisse sprechen dafür, daß es mehr als eine Mesonenmasse geben muß, mindestens zwei, wobei eine in der Gegend von 100 bis 200 m_0 liegt und die andere über 200 m_0. Auch die von anderen Autoren bestimmten Massen weisen starke Schwankungen auf und würden somit auf die Existenz verschiedener Massen hinweisen.

Da bereits neue theoretische Arbeiten darauf hingewiesen haben, daß man vielleicht zwei Arten von Mesonen, solche vom Spin I und solche vom Spin 0 unterscheiden muß, von denen die eine Sorte eine kurze Lebensdauer (etwa 10^{-8} sec), die andere eine längere (etwa 10^{-6} sec) haben könnte, so dürfte man vielleicht auch annehmen, daß diesen beiden Mesonenarten verschiedene Massen zukommen.

Eine genauere Beschreibung der Apparatur sowie der Massenbestimmungsmethoden und die weitere Auswertung des Materials wird in nächster Zeit veröffentlicht.

Johanna Rüling und Rudolf Steinmaurer

Physikalisches Institut der Universität Innsbruck, den 20. Februar 1946.

Summary

The measurement of meson masses in the cosmic radiation with a slowly expanding wilson chambre indicates mesons of different masses. There are at least two different masses, one between 100 m_0 and 200 m_0, and the other exceeding 200 m_0.

[1] E. J. Williams, Phys. Rev. *58*, 298 (1940).

[2] L. Leprince-Ringuet, E. Nageotte, S. Gorodetzky, R. Richard-Foy, Z. Phys. *120*, 590 (1943).

Die Wirkung von Adenin und Urazil auf das Wachstum von *B. coli commune*

Das Wachstum ist, soweit es von Zellteilungsvorgängen abhängt, unter anderem auch eine Funktion der Kernsubstanz. Diese besitzt in den Nukleinsäuren eines ihrer wichtigsten Bauelemente. Nach Caspersson[1] stehen diese in engster Beziehung zur Eiweißsynthese und damit zum Wachstum und Stoffwechsel der Zelle. Als wahrscheinlichen Trägern der Gene kommt ihnen auch für die Vererbung erhöhte Bedeutung zu. An ihrem Aufbau beteiligen sich Purine, Pyrimidine, Phosphorsäure und Pentosen. Nachdem in neuerer Zeit verwandte Verbindungen, wie Alloxan und Thiourazil biologisch sich als hoch wirksam erwiesen haben, schien es naheliegend, einzelne Purin- und Pyrimidinanteile der Nukleinsäuren auf ihre Wirkung am lebenden Test hin zu untersuchen.

Wir prüften in diesem Zusammenhang den Einfluß von Adenin und Urazil auf das Wachstum von *Bacterium coli*. Trotzdem wir keinen konfigurierten Kern vorfinden, wählten wir als Wachstumstest eine Bakterienart, da der Prozentsatz an Nukleinsäuren in Bakterienzellen weit größer ist als in Gewebszellen. Eine Ausnahme bildet nur der Thymus[1]. Diesem vermehrten Nukleinsäuregehalt der Bakterienzelle entspricht ihre große Wachstumspotenz. Ähnlich verhält sich das Embryonalgewebe. Beim Bakterienversuch sind wir in der Lage, die experimentellen Bedingungen weitgehend zu vereinfachen und den Einfluß der Umgebung stark einzuschränken. Für unsere Versuche verwendeten wir eine von Friedlein angegebene anorganische Nährlösung, der wir als Energiequelle 0,5% Glukose zusetzten. Um eine Anpassung der Keime an die neuen Umweltsbedingungen zu ermöglichen und um den Einfluß der «Lag-Phase» möglichst zu beschränken, wurden die Kulturen mehreren Passagen im gleichen Medium unterworfen und zur Zeit des beginnenden Wachstums überimpft. Das Wachstum verfolgten wir in Zeitabständen photometrisch nach der Methode von Gärtner[2]. Abgelesen wurde am Stufenphotometer von Zeiss-Pulfrich gegen eine unter gleichen Bedingungen hergestellte sterile Nährlösung. Die Werte wurden nach einer Eichtabelle in Keimzahl/cm³ umgerechnet. Dabei werden lebende wie tote Keime mitgezählt. Da aber eine Zunahme der Extinktion in diesem Filterbereich nur durch neue Teilungsvorgänge bewirkt wird, kann die zeitliche Extinktionsänderung als Maß für das Wachstum gelten. Die Fehlergrenze dieser Methode beträgt 1—2%. Aus unseren Versuchen führen wir folgendes typisches Beispiel an:

Nährlösung: NH_4Cl 5,0 g, Na_2SO_4 5,0 g, $MgSO_4$ 0,1 g, KH_2PO_4 0,5 g K_2HPO_4 1,5 g, dest. H_2O 1000,0 g
50 cm³ Nährlösung, Temperatur 37° C, pH 7,5

h	Kolikontrolle Keimzahl/cm³ in Millionen	Koli 0,45 mMol Urazil	Koli 0,37 mMol Adenin
0	0,01365	0,01365	0,01365
12	458,5	476,6	302,7
24	673,3	712,6	485,9
35	802,2	917,0	459,4
48	818,6	921,0	541,2
60	712,0	852,8	530,2

Filter: S 57 Schichtdicke: 30 mm

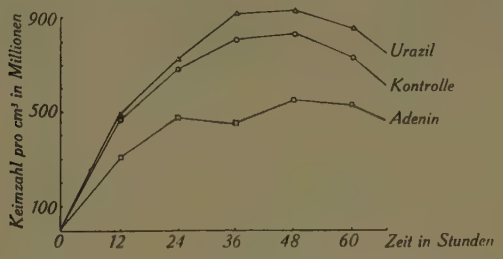
Urazil wie Adenin beeinflussen das Wachstum von *Bacterium coli*. Urazil fördert es in geringem Maße, trotzdem es selbst als Energiequelle nicht in Frage kommt, Adeninzusatz zeigt eine deutliche Hemmung. Man wäre versucht, diese Hemmung als einfache Bakteriostase zu deuten, ausgelöst durch Verdrängung von wachstumsabhängigen Metaboliten. Die Betrachtung der Wachstumskurve bei Hemmung durch Adenin läßt jedoch eine Eigenart erkennen, welche bei jedem Versuch festzustellen war, und die durch eine solche Annahme schwer zu erklären ist. Die Keimzahl erreicht nach 12—24 Stunden ein Maximum, fällt während der nächsten 12 Stunden wieder ab, um nach weiteren 24 Stunden nochmals anzusteigen und anschließend endgültig abzusinken. Dieses zweigipflige Wachstum, welches gegen-

[1] T. Caspersson, Naturw. *29*, 29 (1941).

[1] Terroine und Szucs, Ann. Physiol. et Physicochimie biol. *6*, 144 (1930).

[2] St. Gärtner, Zbl. Bakteriologie, I. Abt. Orig. 139 (1931).

über den Kontrollen deutlich gehemmt erscheint, erinnert an den Primär- und Sekundäreffekt bei Wachstumsschädigungen durch kurzwellige Strahlen. Wir wissen, daß Röntgen- wie UV-Licht, dessen Schädigungskurve einen exponentiellen Verlauf zeigt und durch eine Trefferwahrscheinlichkeit ausgedrückt werden kann, vorzugsweise am Kern angreift. Die räumliche Verdichtung von schweren Atomen und die starke Absorption der Nukleinsäuren im kurzwelligen Bereich bieten dafür gute Vorbedingungen. Es ist nun schon seit einiger Zeit bekannt, daß die Bestrahlung von isolierten Nukleinsäuren sowie von Nukleoproteide enthaltendem biologischen Material zu einem Zerfall dieser großen Molekülkomplexe und zum teilweise Freiwerden von Purin- und Pyrimidinanteilen führt[1,2]. Das charakteristische Absorptionsspektrum dieser Verbindungen, das bei 265 $\mu\mu$ ein Maximum aufweist, nimmt dabei zu. Bestrahlt man jedoch Purine, Pyrimidine oder Nukleinsäuren sehr intensiv mit UV-Licht, so verschwindet das typische Absorptionsmaximum vollständig, wie Untersuchungen von Heyroth, Loofbourow und Caspersson[3,4] nachgewiesen haben. Die amerikanischen Autoren nehmen auf Grund ihrer Versuche als Ursache dieses Bestrahlungseffektes eine Ringsprengung an. Es wäre in diesem Zusammenhang von großem Interesse, zu wissen, ob auch diesen neuen Bestrahlungsprodukten eine biologische Wirksamkeit zukommt. Orientierende Versuche mit bestrahlten Purin- und Pyrimidinlösungen berechtigen zu weiteren Hoffnungen. Doch wird erst die Isolierung und Identifizierung der Bestrahlungsprodukte hier einen Fortschritt bringen. Aus diesen Überlegungen heraus hatten wir schon früher nach unserer Methode als hypothetisches Abbauprodukt die Wirkung der Oxalursäure auf das Wachstum unserer Kolistämme geprüft, doch ohne sicheres Ergebnis.



Bei der Tragweite der Beziehungen zwischen Strahlung und lebender Substanz, insbesondere ihrer Wachstumswirkung, verdient die weitere Bearbeitung dieser Frage alles Interesse.

B. Cagianut, Zürich

Summary

The growth of *Bacterium coli commune* in culture-medium after Friedlein containing glucose was controled by photometry. Addition of uracil hastens the growth slightly, addition of adenin delays it. The curve of growth with adenin shows two maxima similarly as the primary and secundary effect after irradiation of biological material by ultrashort rays. As known the irradiation of nucleic-acids sets in partial freedom purins and pyrimidins. These are changed again by intense irradiation. The news products of irradiation have probably also biological influences.

[1] I. S. Mitchell, Nature *146*, 272 (1940).

[2] I. R. Loofbourow und L. Joyce, Nature *149*, 328 (1942). – F. Wegmüller, Diss. chem., Bern 1942.

[3] F. Heyroth und J. Loofbourow, J. Am. chem. Soc. *53*, 3441 (1931); *56*, 1728 (1934).

[4] T. Caspersson, Skand. Arch. Physiol. *73*, Suppl. 8 (1936).

Electrophorèse de protéines musculaires de Lapin

Après avoir étudié les diagrammes électrophorétiques d'extraits de muscles striés de Grenouille (Dubuisson et Jacob[1]), nous avons analysé, par la même technique des extraits de muscles striés de Lapin.

Ceux-ci sont réalisés en mélangeant à de la pulpe musculaire exsangue 0,8 volumes d'une solution phosphatique glacée (Na_2HPO_4 0,048 M – NaH_2PO_4 0,006 M, pH – 7,7, $\mu = 0{,}15$). On extrait pendant 1 heure à 0° C, on centrifuge et le liquide surnageant est dialysé pendant au moins 24 heures contre des solutions phosphatiques de force ionique égale à 0,15 et de pH variable entre 5,38 et 8,04. On peut alors soumettre le produit à l'analyse et constater qu'il existe au moins 9 constituants électrophorétiquement distincts, répartis en 3 groupes principaux (fig. 1, *A* et *B*).

Le groupe *I* est constitué par trois protéines: *n*, *m* et *l*, dont les points isoélectriques sont respectivement 6,75 ± 0,05, 6,20 ± 0,05 et 6,00 ± 0,05 (fig. 2). A elles trois, elles représentent environ 72% des protéines totales présentes dans de tels extraits.

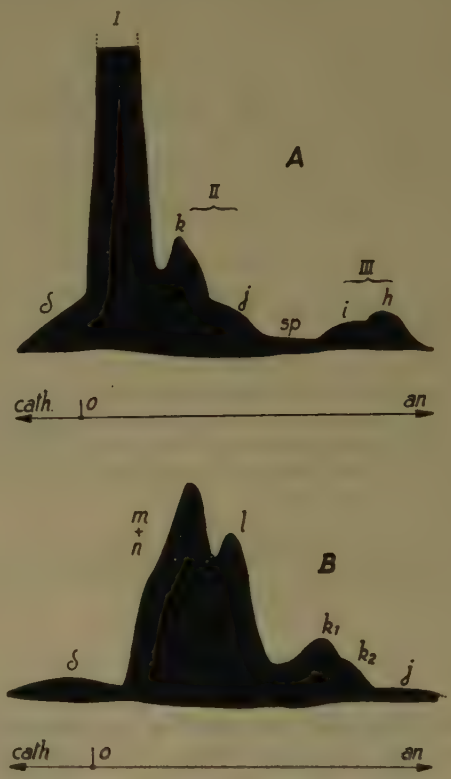


Fig. 1. Diagrammes électrophorétiques (selon Longsworth) d'un extrait de muscle strié de Lapin.
$\mu = 0{,}15$ – pH 7,68. Tracés anodiques 4,52 V/cm.
A 12,720 sec.
B 25,260 sec d'électrophorèse (*sp* et *III* ont quitté le champ photographique).

Le groupe *II* comprend trois protéines: k_1 (p. i. 5,50, fig. 2) k_2 et *j* dont les points isoélectriques sont inférieurs à 5,38.

Le groupe *III* ne se scinde nettement en deux constituants (*i* et *h*) qu'aux pH supérieurs à 7,40: aux pH inférieurs à cette valeur[2], on n'observe qu'une seule

[1] M. Dubuisson et J. Jacob, Rev. biol. Canad. *4*, 426 (1945).

[2] Un diagramme obtenu à l'un de ces pH a déjà été publié dans une notice précédente (M. Dubuisson et J. Jacob, Exper. *1*, 273, fig. 2 *B*) (1945).

bande dont, vraisemblablement, la composante i disparaît progressivement lorsques le pH décroît.

Entre les groupes *II* et *III* enfin, existe une protéine très hétérogène (*sp*).

Si l'on réalise une séparation électrophorétique plus poussée grâce à l'emploi de forces ioniques moins élevées ($\mu = 0{,}10$), le groupe *I* se montre constitué non

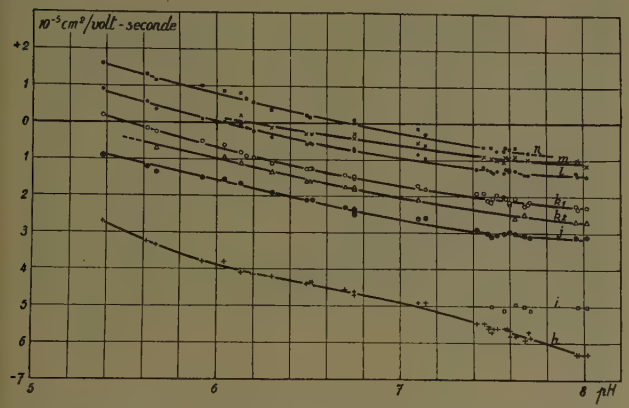


Fig. 2. Courbes des vitesses de migration électrophorétique des principaux constituants protéiniques du muscle de Lapin en fonction du pH dans des milieux phosphatiques de force ionique égale à 0,15.

■ = n ○ = k_1 □ = i × = m
△ = k_2 + = h • = l ◉ = j

par 3, mais par 5 protéines (fig. 3): les deux composantes nouvelles (*t* et *s*) encadrent sur les diagrammes la bande *l* et ont probablement des points isoélectriques voisins de 6,0.

En dialysant ces extraits contre de l'eau distillée plusieurs fois renouvelée, la moitié environ de la quan-

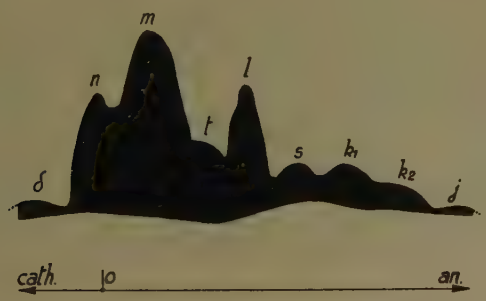


Fig. 3. Constitution du groupe *I* après électrophorèse prolongée à la force ionique 0,10. Tracé anodique (les bandes les plus rapides ont quitté le champ photographique). pH = 6,83—7,20 V/cm. 26,160 sec d'électrophorèse. Les inflexions de la ligne de base sont particulièrement accentuées en raison de l'imperfection optique des glaces de la cellule à électrophorèse utilisée pour cette expérience.

tité totale de protéine précipite. Ce qui reste en solution contient encore la plupart des constituants électrophorétiques, mais *i* et peut-être k_2 ont disparu.

Si l'on extrait de la pulpe musculaire avec des solutions de force ionique assez élevée ($\mu = 0{,}35$) et que la dialyse est réalisée à cette force ionique, les protéines supplémentaires ainsi dissoutes (myosine?) sont représentées, sur les diagrammes, par plusieurs accidents (2 ou 3) répartis dans la zone de k_2, *j*, *h* et *i*. Les difficultés techniques liées à la réalisation de ces expériences ne nous permettent pas encore de détailler avec certitude ces accidents, mais il semble bien, que du point de vue électrophorétique, il y ait non pas une mais deux ou plusieurs myosines.

Tout porte à croire que le groupe *I* représente le myogène de Weber[1], cependant que la bande *h* serait la myoalbumine de Smith[2]. Ainsi sont partiellement complétés les résultats déjà publiés, mais des recherches ultérieures sont nécessaires pour détailler le remaniement que notre étude apporte à la classification admise, jusqu'à présent, des protéines musculaires de mammifères.

J. Jacob
Chargé de Recherches du F.N.R.S.

Laboratoire de Biologie générale, Faculté des sciences, Liége, le 21 janvier 1946.

Summary

Saline extracts from rabbit's skeletal muscles obtained and dialyzed at the ionic strength 0·15 contain at least 11 electrophoretically distinct components. Five of these components (*n, m, t, l, s*) have properties which are comparable with some characteristics of the myogens of Weber, another component (*h*) is probably myoalbumin. Muscular proteins which are more soluble at higher ionic strength are not homogenous: there must be not one but two or more electrophoretically different myosins. Much work is needed to establish accurate relations between electrophoretic and classical muscular proteins.

[1] H. H. Weber, Ergebn. Physiol. *36*, 109 (1934).
[2] B. Smith, Proc. Roy. Soc. *124*, 136 (1937).

Bemerkungen zur Arbeit:

Microméthode potentiométrique pour la détermination de la cholinestérase[1]

Die von A. L. Delaunois und H. Casier beschriebene Methode stimmt in sehr vielen Teilen mit dem vom Unterzeichneten im Jahre 1944 veröffentlichten Verfahren zur Bestimmung der Cholinesteraseaktivität mit Hilfe der Glaselektrode[2] überein.

Die belgischen Autoren führen neuere amerikanische Arbeiten[3,4] an, nicht aber die ältere von Alles und Hawes[5], in welcher ihr eigenes Verfahren vorgezeichnet ist.

Die vorgeschlagene Antimonelektrode hat gegenüber der Glaselektrode den Nachteil, daß sie auch auf Redoxvorgänge durch Potentialbildung reagiert. Sie ist deshalb zur pH-Messung bei Gegenwart von Organsubstraten ungeeignet.

Während nach der Mikromethode Sanz[2] 0,05—0,01 ml Serum in 2—3 ml Totalvolumen zur Titration gelangen, benötigen Delaunois und Casier zur Aktivitätsbestimmung 0,2 ml Serum in 20 ml Titrierflüssigkeit.

Diese Bemerkungen erfolgen im Bewußtsein, daß infolge der Weltereignisse die belgischen wie auch die Forscher vieler anderer Länder vom ausländischen Schrifttum in einer höchst bedauerlichen Weise abgeschnitten waren.

Im übrigen mache ich auf einen Rechenfehler in der Arbeit von Delaunois und Casier aufmerksam: n/200 NaOH ist nicht 0,02 n-NaOH, sondern 0,005 n-NaOH, was zur Folge hat, daß die Resultate im angeführten Beispiel (wie wahrscheinlich auch alle übrigen) mit dem Faktor 4 multipliziert werden müssen, wenn sie die Werte für n/200 NaOH darstellen sollen.

M. C. Sanz

Hallerianum, Bern, den 26. Februar 1946.

[1] A. L. Delaunois und H. Casier, Exper. *2*, 67 (1946).
[2] M. C. Sanz, Helv. physiol. acta *2*, C. 29 (1944).
[3] B. Mendel und H. Rudney, Biochem. J. *37*, 59 (1943).
[4] B. Mendel, D. Mundell und H. Rudney, Biochem. J. *37*, 473 (1943).
[5] G. A. Alles und R. C. Hawes, J. biol. Chem. *133*, 375 (1940).

Bücherbesprechungen - Compte rendu des publications Resoconti delle pubblicazioni - Reviews

Chemische Embryologie

J. Needham, Biochemistry and morphogenesis
XVI plus 788 Seiten, 328 Abbildungen im Text, 35 Tafeln
(Cambridge University Press 1942)

Embryologie chimique

J. Brachet, 535 Seiten, 127 Abbildungen im Text
(Desoer, Liége, und Masson, Paris 1945)

Das stoffliche Geschehen während der Embryonalentwicklung war lange Zeit der Forschung nahezu unzugänglich, trotzdem bereits W. His und F. Miescher die hier vorliegenden Probleme geahnt hatten. Erst die modernen Methoden der Entwicklungsmechanik, der Histochemie und der Zytochemie haben es in den letzten Jahrzehnten mehr und mehr ermöglicht, die chemische Seite der Embryonalentwicklung überhaupt anzugreifen und ihre Probleme aufzurollen. Hier kommt neben dem schwedischen Forscher J. Runnström vor allem dem englischen Biochemiker J. Needham ein großes Verdienst zu. 1931 gab Needham in einer dreibändigen «Chemical embryology» eine Übersicht über das gesamte biochemische Tatsachenmaterial, das auf Vorgänge der Embryonalentwicklung Bezug hat. In seinem neuen Werk von 1942 versucht nun Needham, der sich in der Zwischenzeit selbst mit Fragen der chemischen Embryologie experimentell befaßt hat, die neuen biochemischen Befunde mit den entwicklungsmechanischen Resultaten zu einem Gebäude chemisch-embryologischer Vorstellungen zusammenzufügen. Im Teil 1, «The morphogenetic substratum» wird über das chemische Rohmaterial der Entwicklung und über die verschiedenen Modi der embryonalen Ernährung berichtet. Der umfangreiche Teil 2 handelt von «The morphogenetic stimuli», also den stofflichen Faktoren, welche das embryonale Formbildungsgeschehen beeinflussen. Hier wird vor allem auch die stoffliche Wirkung des Organisators diskutiert. Es folgen ausführliche Erörterungen über die neuralinduzierenden, cancerogenen und östrogenen Stoffe, die sich zum Teil in ihren Wirkungen überschneiden und die sich deshalb besonders zu Betrachtungen über die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und biologischer Wirksamkeit eignen. Auch die Genwirkung findet einen breiten Raum und wird mit der Organisatorwirkung verglichen. Teil 3 befaßt sich mit «The morphogenetic mechanisms». Einerseits kommt hier die Koppelung und das Auseinanderfallen von Wachstum, Differenzierung und Stoffwechsel zur Sprache, andererseits wird der embryonale Stoffwechsel behandelt, vor allem Atmung, sowie der Umsatz der Proteine, Nukleine, Kohlehydrate und Lipoide. Zu bedauern bleibt, daß im Abschnitt über die molekularen Grundlagen biologischer Strukturen die von A. Frey-Wyssling und J. W. Schmidt entwickelten Vorstellungen nicht berücksichtigt werden konnten. Besondere Erwähnung verdienen das Glossary, in dem zahlreiche vielgebrauchte Begriffe der chemischen Embryologie erklärt werden, sowie ein außerordentlich umfangreiches Literaturverzeichnis. Wer Needhams Buch zur Hand nimmt, wird eine große Menge wertvoller Angaben zusammengetragen finden und aus vielen Betrachtungen des Verfassers reiche Anregungen schöpfen, doch muß sich der Leser stets auch bewußt bleiben, daß das ganze Werk einen kühnen und stark subjektiven Versuch zur Synthese darstellt, der sich vielfach noch auf sehr verschieden deutbare tatsächliche Grundlagen stützt.

Man wird es deshalb sehr begrüßen, wenn ein Autor wie J. Brachet in Brüssel, der auf dem Gebiete der chemischen Embryologie ebenso zu Hause ist wie Needham, uns gleichfalls eine Übersicht seines Forschungsbereiches vorlegt. Brachet, der von Anfang an sich mit biochemischen Problemen der Embryonalentwicklung befaßt hat, beschränkt sich im Gegensatz zu Needham, der auch die Grenzgebiete eingehend behandelt, ausschließlich auf die chemischen Erscheinungen während der Embryonalentwicklung. Eine knappe Einleitung weist auf die modernen Methoden der Zyto- und Histochemie hin. Es folgen Abschnitte über die chemische Seite der Geschlechtsbestimmung, der Gametenbildung, der Befruchtung und der Zellteilung, Besonders wertvoll ist ein umfangreiches Kapitel über die Synthese, Lokalisierung und die physiologische Rolle der Nukleinsäuren in der Entwicklung. Hier haben Caspersson und Brachet selbst während der Kriegsjahre wichtige Entdeckungen gemacht. Auch das Kapitel über den Stoffwechsel des Organisators und die chemische Natur der neuralen Induktionssubstanz bietet wesentliche neue Befunde. Das anregende Schlußkapitel über gesicherte Befunde, umstrittene Fragen und Ausblicke in die Zukunft läßt klar erkennen, daß die biochemische Betrachtung embryonaler Vorgänge heute schon wichtige Beiträge zum tieferen Verständnis des Formbildungsgeschehens liefert. Die chemische Embryologie ist ein Forschungszweig, der für die Zukunft viel verspricht. Wer sich mit ihm befaßt, ist allerdings gezwungen, sich zahlreiche Erkenntnisse der morphologischen Embryologie, der Entwicklungsmechanik und der Biochemie gründlich anzueignen. Dazu sind die vorliegenden Werke wertvolle Hilfsmittel.

F. E. Lehmann

Valency

Classical and Modern. By W. G. Palmer
(Cambridge University Press 1945)

Das vorliegende Buch ist wohl am besten als Repetitorium der Strukturchemie zu bezeichnen. Den Charakter eines Repetitoriums verleiht ihm vor allem die summarische Behandlung der Theorien und die gedrängte Darstellung der Strukturprobleme. Für den Repetierenden ist diese konzentrierte Form erwünscht, während das Buch als Einführung für den Anfänger wohl weniger geeignet ist.

Nach einer einleitenden geschichtlichen Darstellung der Zeit vor Mendelejeff wird in der ersten Hälfte des Buches die klassische Valenzlehre mit ihren Untersuchungsmethoden, Problemstellungen und Ergebnissen behandelt. Der Autor hebt klar die Grenzen hervor, die

der klassischen Theorie naturbedingterweise gezogen sind. Die zweite Hälfte des Buches bringt einen entsprechenden Überblick über die Elektronentheorie der Struktur nach unserer heutigen Anschauung.

Man kann verschiedener Ansicht darüber sein, ob einer solchen, der geschichtlichen Entwicklung folgenden Darstellung der Strukturlehre gegenüber einer von modernen Prinzipien ausgehenden Entwicklung der Theorien vom pädagogischen Gesichtspunkt aus der Vorzug zu geben ist. Der Autor begründet einen solchen Aufbau mit der allgemein menschlichen und nicht weniger wissenschaftlichen Bedeutung geschichtlicher Betrachtungen.

An Einzelheiten sind besonders hervorzuheben: Die gute Auswahl der Strukturbeispiele im Anschluß an die klassische Theorie; die eingehende Darstellung der Struktur von Molekülen und Gruppen nach dem Prinzip der isoelektronischen Anordnung; die Behandlung der Molekülstruktur nach der Methode der «molecular orbits».

H. Schenkel

Synthetische Methoden der organischen Chemie

Repertorium I von W. Theilheimer,
mit einem Geleitwort von Prof. Dr. T. Reichstein
(Verlag S. Karger, Basel–New York 1946)
(sFr. 25.–) 224 S.

Der Verfasser macht den Versuch, eine Übersicht über die moderne Methodenliteratur der organischen Chemie zu geben, im Aufbau seines Werks lehnt er sich an die Systematik Weygands[1] an. Mit Hilfe der 4 wichtigsten «Reaktionszeichen» ([⇓] Aufnahme, [⇑] Umlagerung, [⇕] Austausch und [⇑] Abgabe) gelingt es ihm, die meisten chemischen Reaktionen derart in ein Schema einzuordnen, daß man bei der richtigen Deutung der systematischen Übersicht zwangsläufig zur geeigneten Reaktionsmethode gelangen muß. Die Einteilung des Stoffes erfolgt ganz schematisch nach den bei einer Reaktion entstehenden Bindungen. Das Buch enthält außerdem ein umfangreiches Register, in welchem die Trivialnamen der Methoden, Ausgangs- und Endprodukte, Reagenzien und dgl. aufgeführt sind. Der Autor beabsichtigt, ungefähr alle zwei Jahre einen Folgeband erscheinen zu lassen; Band 2 seines Werks soll die Literatur von 1945 und 1946 umfassen. Naturgemäß sind im vorliegenden Band 1 nur Methoden aufgeführt, die in der Zeitspanne 1942–44 verwendet worden sind, mit dem Erscheinen der Folgebände wird das Werk nach und nach umfassenderen Charakter erhalten. Das Buch enthält ungefähr 800 verschiedene Reaktionen, die meist durch Strukturformeln versinnbildlicht sind, knapp gehaltene Angaben über die Reaktionen und gelegentlich eine kurze theoretische Erläuterung ergänzen die strukturelle Darstellung. Für schwieriger zugängliche Literatur ist jeweils das Zentralblattreferat aufgeführt.

Wenn auch diese Methodensammlung die persönliche Kartothek eines Chemikers nicht zu ersetzen vermag, so stellt sie ganz bestimmt eine namentlich für jüngere Chemiker nicht zu unterschätzende, wertvolle Ergänzung dar, und es ist zu hoffen, daß das Werk unter den Fachgenossen eine ihm gebührende Anerkennung und Verbreitung finden wird.

A. Uffer

[1] C. Weygand, Organ.-chem. Experimentierkunst, Leipzig 1938.

Leçons et problèmes sur l'équilibre statistique et l'évolution de la matière

Par André Mercier, professeur de physique théorique
à l'Université de Berne
(Editions du Griffon, Neuchâtel 1945)

Voici un livre qui, croyons nous, rendra de grands services au lecteur de langue française. Il l'introduira en effet dans un domaine difficile, en le guidant de façon très logique et très sûre. De plus il le forcera, à chaque pas, à s'arrêter pour réfléchir, pour s'assurer qu'il a bien compris jusqu'ici la suite des raisonnements.

En effet l'exposé est à chaque instant coupé de «problèmes», placés ordinairement à la fin des paragraphes, mais souvent aussi intercalés en plein texte. Ces problèmes ne sont généralement pas ce que l'on comprend habituellement sous ce nom, c'est-à-dire qu'ils ne comportent pas de calculs proprement dits, algébriques ou numériques. Ce sont bien plutôt des questions posées à brûle-pourpoint, questions souvent très délicates, auxquelles le lecteur ne pourra donner de réponse s'il n'a pas saisi jusqu'au fond le sens des théories. Cette innovation nous paraît très heureuse.

Un avant-propos sert d'introduction, d'allure philosophique, en montrant les divers processus par lesquels la physique cherche à pénétrer dans la connaissance des propriétés de la matière. Les théories thermodynamiques sont très nettement différenciées des théories statistiques, qui entrent dans le cadre de ce que l'auteur appelle la physique rationnelle. Ce court exposé, très suggestif, place immédiatement l'esprit du lecteur dans le «climat» nécessaire à la compréhension de ce qui suit.

L'ouvrage proprement dit est divisé en deux parties, d'étendue inégale. La première, d'une soixantaine de pages, donne en raccourci une vue générale de la théorie cinétique des gaz. L'exposé a, entre autres, ceci d'original que la température n'y est pas introduite comme on le fait généralement, comme une donnée expérimentale, mais rattachée à la notion d'entropie, par l'intermédiaire de l'équipartition de l'énergie (démontrée par les lois mécaniques du choc) et de la loi d'Avogadro. On peut regretter que la seule application pratique traitée concerne le frottement interne, ou viscosité des gaz, et que la diffusion, la conduction colorifique, soient laissées complètement de côté. En outre le contact avec l'aspect expérimental des questions et leur relation avec la théorie manque à peu près entièrement. Il s'agit bien de l'exposé d'un pur théoricien.

La seconde partie, d'une centaine de pages, traite de la mécaniques statistique. Elle est naturellement beaucoup plus difficile que la première, d'autant plus que l'on suppose connues les théories de la mécanique ondulatoire et des quanta. On regrette que l'auteur n'ait pas consacré une vingtaine de pages à résumer succinctement ces théories, car il excelle à condenser, avec clarté, l'exposé de questions délicates. Il aurait certainement rendu grand service au lecteur. Cette lacune se fait sentir encore plus fortement si l'on compare avec la première partie de l'ouvrage, où l'exposé est beaucoup plus élémentaire, et où des grandeurs, aussi banales que par exemple l'énergie cinétique, sont définies et expliquées. Il y a là un certain déséquilibre, une inhomogénéité, qui nuisent à l'ensemble.

Cette petite critique ne doit pas empêcher d'apprécier la réelle et grande valeur d'un livre qui traite de questions aussi ardues. Nous avons particulièrement goûté la façon simple et claire avec laquelle sont introduites les diverses statistiques: celles de Maxwell-Boltzmann, de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac.

De plus, dans cette seconde partie, le contact avec la réalité expérimentale est beaucoup mieux assuré que dans la première. On y trouvera les rapports des théories statistiques avec la thermodynamique; la théorie de l'équipartition de l'énergie; l'étude du gaz parfait et des gaz réels; des électrons libres dans un métal; celle de l'équation d'état d'un cristal, particulièrement développée, et aboutissant à la loi de Dulong et Petit; etc.

Le dernier chapitre, intitulé «réversibilité et irréversibilité» sera peut-être celui qui exigera le plus d'efforts du lecteur et le fera réfléchir le plus profondément. Il termine très heureusement un ouvrage dont on peut dire grand bien, malgré les quelques lacunes signalées, et qui fait honneur à son auteur.

A. Jaquerod

A Monograph of the Beetles associated with stored Products

By H. E. Hinton
Vol. 1, 443 p. (British Museum, Natural History, 1945)
(Price £ 1.10)

Das kriegsbedingte Anlegen von Vorräten aller Art und die Gefahr deren Vernichtung durch Insekten haben in der Versorgung aller Länder eine große Rolle gespielt. Die Verschiedenartigkeit der Vorräte und die Mannigfaltigkeit der Schadinsekten erfordern einen gutfundierten Erkennungsdienst, wenn möglichst rationelle Bekämpfungsmaßnahmen durchgeführt werden sollen. Hinton hat nun die Käfer als Vorratsschädlinge in einer Monographie behandelt, deren erster Band vorliegt. Dabei werden möglichst alle Käfer, welche in Vorräten angetroffen werden können, aber auch solche, die Schimmelpilze fressen oder als Raubinsekten auf den Schädlingen auftreten, kurz alle, die auf irgendwelchen Stoffen innerhalb menschlicher Wohnungen angetroffen werden, einer eingehenden Besprechung unterzogen. Die Anordnung des Stoffes erfolgt auf systematischer Basis. Bestimmungstabellen vor jeder systematischen Einheit ermöglichen nicht nur das Bestimmen der einzelnen Formen als Imago, sondern soweit es möglich ist, werden auch Tabellen zur Identifizierung der Larven und Puppen beigegeben. Jede einzelne Form ist, soweit sie bekannt ist, in ausgezeichneten Diagnosen beschrieben, die sich auch auf Eier, Larven und Puppen erstreckt. Besonders wichtige Formen erhalten überdies alles Bekannte über ihre Lebensweise und ihr Vorkommen beigegeben. Vorzügliche Illustrationen zu den meisten Arten erleichtern das Erkennen aller Stadien, und ein umfassendes Literaturverzeichnis stellt für jede weitere Bearbeitung eine wertvolle Hilfe dar.

So ist das Werk Hintons nicht nur eine unumgängliche Hilfsquelle für den angewandten Entomologen und denjenigen, der sich mit dem Halten von Vorräten abzugeben hat, sondern für den Entomologen überhaupt, da sich bis jetzt in keinem Lehrbuche Materialien über Käfer in ähnlicher Vollständigkeit zusammengetragen finden.

Für Praktiker und Entomologen ist es von gleich eminenter Bedeutung und ist zur Anschaffung sehr zu empfehlen, besonders da der Preis im Verhältnis zu seinem Inhalt als recht niedrig bezeichnet werden darf.

E. Handschin

Ions, Electrons and Ionizing Radiations

By James Arnold Crowther, Sc. D., F. Inst. P.
(Edward Arnold & Co., London 1945)

Das vorliegende Buch ist ein Neudruck der 1938 erschienenen siebten Auflage. Inhaltlich enthält es trotz des bescheidenen Umfangs eine bemerkenswerte Fülle von Angaben über die physikalischen Entdeckungen der letzten 50 Jahre. Das Buch vermittelt eine systematische Einführung sowohl in experimentelle als auch in theoretische Ergebnisse der neueren Forschung. Den klaren Ausführungen kann bei Kenntnis der elementaren physikalischen Grundlagen ohne Schwierigkeiten gefolgt werden. Es ist nur schade, daß gerade die Ergebnisse der letzten 10 Jahre nicht mehr verarbeitet sind. Unser heutiges Wissen von den Atomen hat daher in vielen Fällen das in diesem Buch Dargestellte weit überschritten.

P. Huber

Informationen - Informations - Informazioni - Notes

Experientia vor (50) Jahren

Die Entdeckung der Radioaktivität

An der Sitzung der Pariser Akademie vom 20. Januar 1896 hielt Henri Poincaré (1854–1912) einen großen Vortrag über den damaligen Stand der Naturwissenschaften und demonstrierte dabei Bilder, die mit den neuen, von Röntgen soeben entdeckten «X-Strahlen» erhalten worden waren. Auf dessen Anfrage teilte er Henri Becquerel (1852–1908) mit, daß der grüne Fluoreszenzfleck in der Entladungsröhre als der Ausgangsort der neuen Strahlung aufzufassen sei. Becquerel hatte nun die Idee, daß vielleicht die Erscheinungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz mit der «X-Strahlung» in Zusammenhang stünden, und er ging daran, diese Frage experimentell zu prüfen. Glücklicherweise befand er sich von eigenen Untersuchungen und von solchen seines Vaters her im Besitz verschiedener Uransalze, darunter einiger schöner Kristalle von Kaliumuranylsulfat ($UO_2SO_4K_2SO_4\,2H_2O$). Eine Photoplatte, die mehrere Tage in schwarzes Papier eingehüllt, dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt worden war, zeigte keine Spur einer Schwärzung, wogegen eine andere Platte, auf deren Papierumhüllung ein Kristall Kaliumuranylsulfat während der Exposition im Sonnenlichte lag, ein sehr schönes und scharfes Bild dieses Kristalls ergab. Die Schwärzung der Platte konnte anschließend auch durch Aluminium hindurch festgestellt werden. Kaum zwei Wochen später fand dann aber H. Becquerel, daß eine Vorbelichtung des Uransalzes zu dem entdeckten Strahleneffekt nicht nötig war, und daß andere phosphoreszierende Substanzen, die kein Uran enthielten, den Effekt nicht zeigten. Er schloß daraus, daß die von ihm beobachteten *Strahlenwirkungen eine Eigenschaft des Urans* sein mußten und ist damit zum *Entdecker der Radioaktivität* geworden. Becquerel legte seine grundlegenden Beobachtungen in einer Reihe von Publikationen nieder (Comptes rendus *122*, 420, 501, 559, 762, 1086 [1896]), deren erste am 24. Februar 1896 erschien.

W. Minder

Edouard J. van Beneden

Edouard J. van Beneden, l'un des pionniers de la Cytologie et de l'Embryologie, naquit à Louvain le 5 mars 1846. Sa découverte de la réduction chromatique dans les cellules sexuelles et du rôle du noyau dans la fécondation est à la base de la Génétique moderne. On lui doit aussi la découverte du centrosome et d'importantes recherches sur le développement et la morphologie des Tuniciers et des Mammifères.

J. B.

American-Swiss Foundation for Scientific Exchange

Eine kleine Gruppe von Schweizern hat am 5. Oktober 1945 in New York eine «American-Swiss Foundation for Scientific Exchange» ins Leben gerufen. Die Stiftung bezweckt, der Schweizer Wissenschaft — in erster Linie auf dem Gebiete der reinen und angewandten Naturwissenschaften — die Ergebnisse der Forschung in den Vereinigten Staaten in den letzten fünf Jahren zugänglich zu machen. Die Stiftung will Schweizer Forscher nach den Staaten einladen und amerikanische Forscher nach der Schweiz senden, um durch persönlichen Austausch von Gedanken und Erfahrungen die Lücken zu füllen, die durch den Unterbruch des Literaturaustausches während des Krieges entstanden sind.

Schweizer Ärzte und Wissenschafter in den Vereinigten Staaten haben am 30. Oktober 1945 in New York eine Vereinigung «Swiss-American Center for Medical Exchange and Information» gegründet. Es ist beabsichtigt, in Zusammenarbeit mit der Schweizerischen Akademie der medizinischen Wissenschaften einen Austausch von Ärzten beider Länder zu organisieren und den Austausch der medizinischen Literatur raschestens in normale Bahnen zu bringen. Präsident der Vereinigung ist Dr. med. Raymond de Saussure in New York.

Präsident der Stiftung ist Mr. J. J. Brodbeck, geschäftsführender Vizepräsident Dr. H. M. Wuest.

Beide Institutionen werden eng zusammenarbeiten, wobei die Stiftung auf amerikanischer Seite die Mittel zur Verfügung stellen wird.

Statement
issued by the Natural Science Society of China and the Chinese Association of Scientific Workers

We are convinced that the knowledge of atomic energy should be handed over to the United Nations Security Commission for the following reasons:

1. The atomic bomb is by nature an offensive weapon because victory belongs to those who strike first. The nations which possess the atomic bombs would start another world war just as Hitler had done with his Panzer divisions and Luftwaffe. So far from thinking that the atomic bomb can preserve peace we fear it will start another world war.

2. The control of atomic energy and atomic bomb by individual nations would take away the fundamental freedom of those scientists who have worked on these projects in particular, and others who are engaged in related researches. Under the plea of security and other regulations there would be no freedom of research, no freedom of expression and communication and no freedom of travel for those scientists. These prohibitions are contrary to the fundamental spirit of democracy and human decency.

3. The control of the secret of atomic energy and atomic bomb by individual nations would hinder the development of atomic research and the application of atomic energy for industrial uses. The development of science needs international cooperation and collaboration. No single nation can claim that her scientists can out-match the collective brains of all scientists of the world.

4. An atomic armament race would lead to the total extermination of the human race, atomic scientists included.

Based upon the reasons stated above we propose that the following concrete steps be taken at once:

1. An international science conference should be summoned as soon as possible to discuss this very urgent problem, either under the United Nations Security Commission or under the auspices of the UNESCO.

2. A group of scientists representing many nations should participate in the control of the application of atomic energy.

/s/ Chang-wang T'u (General Secretary)
for the Natural Science Society of China
and the Chinese Association of Scientific Workers,
Chungking

REGENERATIONES

Zoologische Station in Neapel

Die Freunde der Zoologischen Station zu Neapel, die auf dem einen oder anderen Wege schon davon Kunde bekamen, daß das Institut durch glückliche Fügung von ernsteren materiellen Schäden bewahrt geblieben ist, wird es interessieren, zu erfahren, wie die Wiederaufbauarbeit an der Organisation des Instituts in der Zwischenzeit fortgeschritten ist, und wie zurzeit die Arbeitsmöglichkeiten in den Laboratorien beschaffen sind. Wir nehmen daher gerne die freundlich gebotene Gelegenheit zu einem kurzen Bericht in der «Experientia» wahr.

Die erste Aufgabe, die sich stellte, nachdem das kriegerische Geschehen im Laufe des Jahres 1944 sich langsam immer weiter von Neapel weg nach Norden entfernte und die friedlichen und nicht militärischen Belange allmählich immer mehr zu ihrem Recht kamen, war, die Räumlichkeiten wieder soweit instand zu setzen, daß man darin wissenschaftlich arbeiten konnte. Vor allem galt das für die Räume, die die Bibliothek beherbergt hatten und nun wieder aufnehmen sollten. Diese war 1943 vor den immer intensiver werdenden Luftangriffen in einen kleinen Ort im Landesinnern verbracht worden. Den Gefahren aus der Luft glücklich entzogen, wäre sie beinahe ein Opfer der Landkämpfe geworden. Doch ging auch das glimpflich vorüber und der Schaden beschränkte sich auf den Verlust einiger 20 Bände (bei über 40000 ein kleiner Prozentsatz) und die Beschädigung einiger Apparate, von denen leider das Stufenphotometer zurzeit unbrauchbar ist, während beim Hilger-Spektrograph E/3 nur das Glasprisma verloren ist, das Quarzprisma aber erhalten und somit der Apparat im wesentlichen funktionsfähig ist.

Auch die beiden Motorboote der Station, die leicht das Schicksal der meisten Fahrzeuge hätten teilen können, sind wie durch ein Wunder erhalten geblieben. Das größere, «Filippo Cavolini», ist schon wieder im Dienst, das kleinere wird demnächst wieder betriebsfähig sein.

Was die glücklich durchgeführten Aufgaben des Erhaltens und Bewahrens zuerst und des Wiederaufbauens

und Erneuerns sodann möglich gemacht hat, das war das wohlwollende Verständnis und tätige Interesse, das dem Institut von allen Seiten entgegengebracht wurde. Im kritischen Winter 1943/44, als der Kriegslärm noch sehr laut bis in die stillen Räume der Station hereinbrauste, fiel es wie ein Lichtstrahl in die bis dahin dunkle Zukunft, als die Nachricht eintraf, die Royal Society of London habe, besorgt um das Schicksal der Zoologischen Station, eine außerordentliche Beihilfe von tausend Pfund Sterling bewilligt. Was dies für diejenigen bedeutete, die sich damals um das Institut bemühten, an erster Stelle Montalenti, auf dem die Hauptlast der Verantwortung in jenen Tagen ruhte, läßt sich ermessen, wenn man bedenkt, daß die Station nicht allein von ihren auswärtigen Beziehungen abgeschnitten, sondern auch im Lande selbst ohne Zusammenhang mit den kulturellen Zentralorganen und also völlig auf sich selbst angewiesen war.

Unter solchen Umständen war das in so generöser Weise dokumentierte Interesse einer der ältesten und angesehensten Institutionen der wissenschaftlichen Welt von allergrößter Bedeutung. Die provisorisch funktionierenden außerordentlichen Behörden haben denn auch die Aufrechterhaltung des Betriebes so lange ermöglicht, bis die Station wieder die Beziehungen zu denjenigen kulturellen Kreisen und Behörden im In- und Ausland aufnehmen konnte, von denen aus ihr traditionsgemäß wissenschaftliches Leben und materielle Subsistenzmittel zufließen. Nacheinander haben von jenseits der Grenzen die Schweiz Ende 1944, Schweden Anfang 1945, die Universität Oxford und der American National Research Council Ende 1945 sowie jüngst die Universität Cambridge ihre früher an der Zoologischen Station angemieteten Arbeitstische erneuert, ungeachtet des Umstandes, daß die bestehenden Reise- und andere Schwierigkeiten bislang einer Ausnützung der gemieteten Arbeitsplätze entgegenstanden. Aber der Verkehr ist im Begriff, sich neu zu organisieren. Es ist schon jetzt möglich, von auswärts nach Neapel zum Arbeiten an der Station zu kommen. Man begegnet wohl Unbequemlichkeiten, aber keinen unüberwindlichen Schwierigkeiten bei einer Reise etwa von der Schweiz bis Neapel. Es laufen seid jüngstem schon durchgehende Wagen bis Rom; und von Rom nach Neapel benützt man am besten die Autobusse der Privatreisegesellschaften.

Die Laboratorien der Zoologischen Station sind jedenfalls auch so schon zu neuem Leben erwacht, besonders seitdem das Consiglio Nazionale delle Ricerche im Institut unter Leitung von G. Reverberi einen sogenannten «Centro di Studio per la Biologia» geschaffen hat, der es sich zur Aufgabe stellt, die biologische Forschung zu fördern. Nach den Verheerungen, die der Krieg auch im geregelten Ablauf des Studienganges bei der jungen Generation der Biologiebeflissenen angerichtet hat, und bei den materiellen Schwierigkeiten mannigfacher Art, die der wissenschaftlichen Arbeit überhaupt entgegenstehen, öffnet sich da ein reiches Feld der Betätigung. In der Tat hat sich auch, gefördert durch die Stipendien des «Centro» eine Gruppe jüngerer italienischer Biologen in der Zoologischen Station zusammengefunden. Es herrscht schon wieder ein lebhafter Arbeitsbetrieb in den Laboratorien, der in nützlicher Weise dazu beigetragen hat und weiter dazu beiträgt, das Räderwerk der Stationsorganisation anzutreiben und die durch den Krieg eingerosteten einzelnen Betriebsabteilungen wieder leistungsfähig zu machen. In der Station sind mit dem Unterzeichneten noch tätig: G. Montalenti, der zwar seine Stelle als Abteilungsleiter niedergelegt hat, seit er auf den Lehrstuhl für Genetik an der Universität berufen worden ist, aber nach wie vor jederzeit mit Rat und Tat den Laboratoriumsgästen zur Verfügung steht; A. Monroy, der seit über einem Jahr als Abteilungsleiter bei uns fungiert; ferner E. Caroli als Bibliothekar und G. Bacci, der jüngst als Assistent für Faunistik eingetreten ist und den wichtigen Dienst der Materialversorgung betreut.

Was uns jetzt besonders am Herzen liegt, ist die Bibliothek: die Ausfüllung der Lücken – sie umfassen in einzelnen Fällen sieben Jahrgänge – und die Beschaffung der laufend erscheinenden Zeitschriften. Die in jüngster Zeit aufgehobenen Beschränkungen in der Beförderung von Drucksachen gibt dazu endlich den Weg frei. Mit einigen Ländern ist der Schriftenverkehr schon gut im Gang. Eine sehr wesentliche Bereicherung würde es bedeuten, wenn der Bibliothek wieder wie früher Separata aus den einzelnen einschlägigen Arbeitsgebieten zugingen. Da ein gutes Geschick unsere Bibliothek erhalten hat, ist ihre Bedeutung als Zentrale für biologische Literatur noch gewachsen.

Wir richten daher an alle Freunde des Instituts die Bitte, sie möchten durch Zusendung von Separata dazu mithelfen, die Bibliothek wieder auf die alte Höhe zu bringen. Zugleich möchten wir der zuversichtlichen Hoffnung Ausdruck geben, daß gemäß einer 70jährigen Tradition die Zoologische Station bald wieder die Biologen der verschiedenen Länder zu gemeinsamer Forschungarbeit und gemeinsamer Entdeckerfreude in ihren Laboratorien vereinigt sehen möge.

R. Dohrn
Stazione Zoologica, Villa Comunale, Napoli

Schweizerischer Arbeitsplatz an der Zoologischen Station in Neapel

Die Zoologische Station in Neapel (Aquario Napoli), an der die Schweiz seit rund 70 Jahren einen biologischen Arbeitsplatz unterhält, hat den Krieg glücklicherweise ohne wesentliche Schädigung überstanden. Das Eidgenössische Departement des Innern hat die Miete des Arbeitsplatzes weitergeführt, wofür ihm die unterzeichnete Kommission im Namen der schweizerischen Biologen den herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Es können in Neapel an marinem Material *zoologische*, *botanische*, *physiologische* und *biochemische* Untersuchungen durchgeführt werden. Der Arbeitsplatz steht den Schweizer Biologen mit seiner wissenschaftlichen Ausrüstung gratis zur Verfügung. Benützer des Platzes haben bei einem Forschungsaufenthalt lediglich für Reise und eigene Aufenthaltskosten aufzukommen. Laut Reglement des Departements des Innern sind zur Benützung des Arbeitsplatzes berechtigt: die Schweizer Naturforscher, die an Schweizerschulen tätigen Lehrer der Naturwissenschaften, Studierende der biologischen Fächer mit genügender Befähigung zu selbständiger wissenschaftlicher Arbeit.

Weitere Auskunft über die speziellen Bedingungen für die Zuweisung des Arbeitsplatzes können erteilen: der Präsident der unten genannten Kommission, sowie deren Mitglieder (Proff. J. Baer, Neuchâtel; E. Guyénot, Genève; J. Kaelin, Fribourg; R. Matthey, Lausanne; A. Portmann, Basel; J. Seiler, Zürich).

Der Präsident der Eidg. Kommission für die
Zoologische Station in Neapel
und die Station biologique de Roscoff:

Prof. F. Baltzer
Zoologisches Institut der Universität Bern

DDT Geigy DDT

Die Entdeckung der insektentötenden Wirkung von DDT ist das Verdienst der

J.R. GEIGY A.G., Basel (Schweiz)

TRIX

GESAROL

NEOCID

GESAREX

NEOCIDOL

Neuerscheinung

STATISTISCHE METHODEN

FÜR NATURWISSENSCHAFTER, MEDIZINER UND INGENIEURE

Von ARTHUR LINDER

Professor für angewandte mathematische Statistik an der Universität Genf
Dozent an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

Die Monographie gibt eine kurze Einführung in die neueren statistischen Methoden. Einerseits ist sie für den Praktiker bestimmt, der anhand von Beispielen angeleitet wird, die statistischen Methoden anzuwenden. Andererseits besteht unstreitig das Bedürfnis nach einer Darstellung der mathematischen Grundlagen. Um beiden Erfordernissen zu genügen, konnten nur die grundlegenden Verfahren bearbeitet werden. Für diese aber wurde die mathematische Begründung möglichst vollständig gegeben.

Alle Rechnungen können in allen Einzelheiten verfolgt und übungshalber nachgerechnet werden. Der Leser erwirbt sich so rasch die für das Ausführen eigener statistischer Auswertungen nötige Sicherheit.

150 Seiten mit 38 Figuren
In Ganzleinenband Fr. 18.50
Broschiert Fr. 15.50

Zu beziehen durch die Buchhandlungen

VERLAG BIRKHÄUSER BASEL

DIAZIL

in der Pädiatrie

- Die klinische Wirkung des Diazil ist den bis jetzt anerkannten optimalen Sulfonamiden ebenbürtig.
- Die Ausschaltung von unangenehmen Nebenerscheinungen ist beim Diazil weitgehend erreicht.
- Die Verträglichkeit ist für das Säuglings- und Kindesalter eine außerordentlich gute.
- Die Entfieberung tritt innerhalb der als normal bekannten Zeit ein.
- Die Erfahrungen beim banalen grippalen Infekt, sowie bei Erkrankungen der Luftwege, bei Infektionskrankheiten, besonders Pertussis, sind günstig ebenso bei der Otitis media acuta.
- Ebenso gute Resultate zeigt die Diazilbehandlung der Meningokokken-Meningitis.
- Diazil kann auch bei kindlichen Pyurien empfohlen werden, insbesonders weil keine Auskristallisierung eintritt.
- Bei infektiösen Dermatosen, vor allem bei Impetigo und beim sekundär infizierten Kinderekzem war der Erfolg günstig, ebenso bei einem Fall von «Kerion celsi».

K. Meier: «Das Sulfadimethylpyrimidin (Diazil) in der Kinderheilkunde. Erfahrungen aus den verschiedenen Indikationsgebieten». (Schweiz. med. Wochenschrift Nr. 50, 1945) (Aus der Universitätskinderklinik Bern, Dir. Prof. Dr. Glanzmann.)

CILAG

SCHAFFHAUSEN

DIAZIL-Tabletten
DIAZIL-Ampullen
} Kassenzulässig
DIAZIL-pulvis pro receptura

MILLIMETER- UND
LOGARITHMEN-PAPIERE

ED. AERNI-LEUCH, BERN
Fabrikation technischer Papiere

REICHERT

MIKROSKOPE

Ärzte- und Laboratoriumsmodell

demnächst wieder lieferbar

Generalvertretung für die Schweiz:

CARL BITTMANN
BASEL

Telephon (061) 22238 Petersgraben 33

Nova Acta Paracelsica

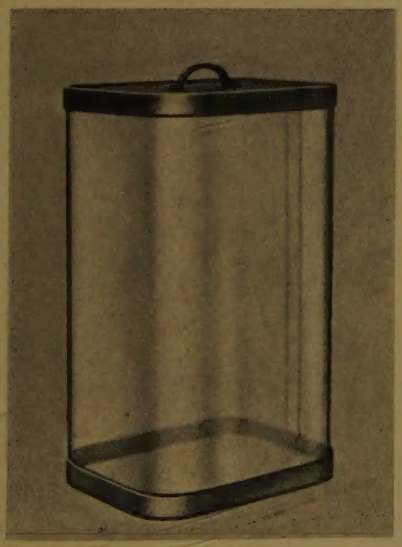
Jahrbuch der Schweizerischen Paracelsus-Gesellschaft

*

I. Jahrbuch 1944: 192 Seiten und 5 Tafeln
II. Jahrbuch 1945: 199 Seiten
Preis pro Band Fr. 8.50

Zu beziehen durch die Buchhandlungen

VERLAG BIRKHÄUSER · BASEL



Mikroskopglocken

Schutzkästen für Waagen etc. aus *durchsichtigem* Kunststoff fertigen wir in jeder Größe an.

Verlangen Sie Offerte.

CARL KIRCHNER AG., BERN
Telephon 24597 Freiestraße 12

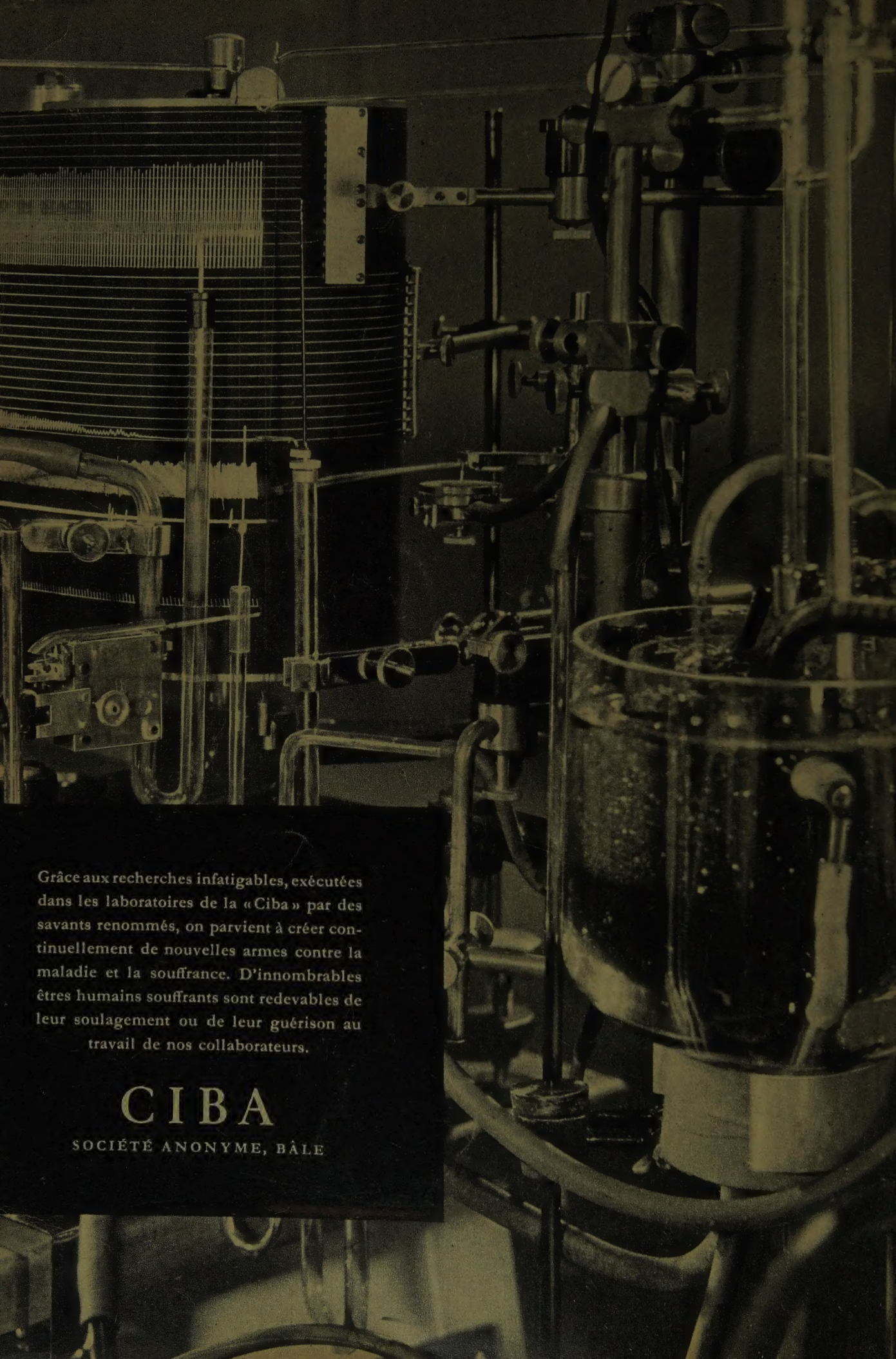
HELVETICA
PHYSICA ACTA

Jährlich 6 bis 8 Hefte

Abonnementspreis:
Schweiz Fr. 28.–, Ausland Fr. 34.–

Die Helvetica physica acta sind das offizielle Organ der Schweiz. Physikalischen Gesellschaft. Sie enthalten weitaus den größten Teil aller in der Schweiz oder von Schweizern im Ausland veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten aus allen Gebieten der Physik, sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen. Die Arbeiten erscheinen in den schweizerischen Landessprachen. – Für Mitglieder der Schweiz. Physikalischen Gesellschaft ist der Abonnementspreis in der Schweiz Fr. 18.50, im Ausland Fr. 24.–

VERLAG BIRKHÄUSER AG
BASEL



Grâce aux recherches infatigables, exécutées dans les laboratoires de la « Ciba » par des savants renommés, on parvient à créer continuellement de nouvelles armes contre la maladie et la souffrance. D'innombrables êtres humains souffrants sont redevables de leur soulagement ou de leur guérison au travail de nos collaborateurs.

CIBA

SOCIÉTÉ ANONYME, BÂLE